PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 7 — 1. April 1938 — Redaktionsschluß für Nr. 9 am 15. April 1938 — 39. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

R. Ritschl, Die Hyperfeinstruktur der Aluminium-Funkenlinie 2669,2 Å. S. 287.

W. Hohle und W. Hüter, Zur Prüfung von Höchstspannungswandlern. I. S. 288.

W. Hohle, Zur Prüfung von Höchstspannungswandlern. II. S. 296.

A. Schulze, Elektrische und thermische Untersuchungen an Manganin. II. S. 300.

H. Falkenhagen u. H. Fleischer, Zur Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit starker Elektrolyte bis zu hohen Feldstärken. S. 305.

H. Neuert, Der Überschlag in Vakuumröhren bei hohen Spannungen. S. 309.

E. Fischer und H. König, Über die radiale Inhomogenität der Strahlungsemission in der kontrahierten Quecksilberbogensäule. S. 313.

K. Fredenhagen, Thermodynamische und kinetische Betrachtungen über das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen. S. 317.

K. F. Herzfeld, Zu Herrn Fredenhagens Erwiderung auf meine Arbeit über Dampfdruckerniedrigung. S. 325.

Nachrichten. S. 326.

ABHANDLUNGEN

Die Hyperfeinstruktur der Aluminium-Funkenlinie 2669,2 Å

Von Rudolf Ritschl

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Die Existenz einer Hyperfeinstruktur bei den Linien des Aluminiumspektrums war früher von mehreren Autoren vergeblich gesucht worden. 1933 konnte ich zeigen[1]), daß verschiedene Bogen- und Funkenlinien eine Hyperfeinstruktur besitzen. Die damals benutzte Anordnung bestand in einer mit flüssiger Luft gekühlten, mit Argon gefüllten Hohlkathode aus Aluminium als Lichtquelle. Das Licht wurde durch eine Quarzlinse parallel gemacht und durchsetzte zunächst ein mit Hochheimscher Legierung verspiegeltes Fabry-Perot-Interferometer. Das Interferenzsystem wurde durch einen Quarz-Flußspat-Achromaten von 30 cm Brennweite auf den Spalt eines mittleren Hilgerschen Quarzspektrographen abgebildet. Bei der mit dieser Anordnung erreichten Auflösung wurde eine Verdoppelung verschiedener Aluminiumlinien beobachtet, so auch der Funkenlinie 2669 Å. Der Komponentenabstand wurde bei dieser Linie zu etwa 0,2 Wellenzahlen geschätzt.

1) R. Ritschl, Nature **131**, 58, 1933.

Veranlaßt durch eine Notiz von Jackson und Kuhn[1]), welche die Frage der Aluminium-Hyperfeinstrukturen neu aufgriffen, habe ich eine Neubestimmung der Hyperfeinstruktur der Funkenlinie 2669 Å. unter verbesserten Bedingungen durchgeführt, deren Resultat ich hier mitteile.

Als Lichtquelle diente das gleiche Aluminiumentladungsrohr, doch wurde außer mit Argon auch mit Neonfüllung gearbeitet. Außer mit Hochheimscher Legierung wurden die Quarzplatten des Interferometers (von Halle Nachf.) auch mit reinem Aluminium im Hochvakuum bedampft nach dem kürzlich beschriebenen Verfahren[2]). Die Abbildung der Interferenzen auf den Spalt des Spektrographen geschah durch einen Quarz-Flußspat-Achromaten von 45 cm Brennweite; anstelle des mittleren Quarzspektrographen mit einem 60°-Prisma wurde ein großer Littrow-Spektrograph E 315 von Hilger benutzt. Die Belichtungszeiten betrugen bei einer Entladungsstromstärke von 150 mA bis zu 4 Stunden.

Unter diesen Bedingungen ergab sich, daß die Funkenlinie 2669 Å. außer den beiden bereits früher beobachteten noch eine dritte, schwächere Komponente auf der kurzwelligen Seite besitzt. Das Strukturbild zeigt also drei Komponenten von nach langen Wellen abnehmender Intensität

1) D. A. Jackson und H. Kuhn, Nature **140**, 110, 1937.

2) R. Ritschl und H. Lesche, Physik. Zeitschrift **38**, 226, 1937.

und abnehmendem Komponentenabstand. Abb. 1 zeigt ein mit dem Zeißschen Mikrophotometer der Reichsanstalt erhaltenes Registrierphotogramm der beiden ersten Ordnungen einer Aufnahme, die bei einem Plattenabstand der mit Aluminium belegten Interferometerplatten von 8 mm gemacht wurde.

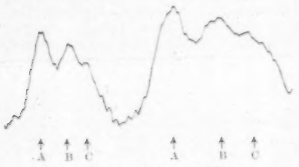


Abb. 1. 2669, *Al* II.

Die Aufnahmen, die auf beiden Seiten des Zentrums eine Reihe von Ordnungen zeigen, wurden ausgemessen und durch quadratische Interpolation in Wellenzahlendifferenzen ausgewertet. Das Ergebnis zeigt die Zahlentafel 1.

Zahlentafel 1

Komponentenabstand in Tausendstel Wellenzahlen:

AB $165 \pm 2{,}7$
BC $114 \pm 4{,}4$.

Das Resultat ist das Ergebnis von 5 Messungen mit Angabe des mittleren quadratischen Fehlers. Die Linie zeigt danach eine Gesamtaufspaltung der Hyperfeinstruktur von $279 \cdot 10^{-3}$ Wellenzahlen. Das Abstandsverhältnis der drei Komponenten liegt mit 165:114 innerhalb der Meßgenauigkeit bei dem ganzzahligen Zahlenverhältnis 7:5.

Inzwischen erschien die ausführliche Veröffentlichung von Jackson und Kuhn[1]), in der u. a. auch über die Hyperfeinstruktur der Linie 2669 berichtet wird. Die Lichtquelle bestand ebenfalls in einer mit flüssiger Luft gekühlten Hohlkathode, die Auflösung der Hyperfeinstruktur geschah mit einem reflektierenden Stufengitter mit 25 Platten. Das wiedergegebene Mikrophotogramm einer Stufengitteraufnahme zeigt zwei getrennte Komponenten, von denen die langwellige eine unsymmetrische Verbreiterung nach rot besitzt. Daraus schließen die Verfasser auf eine dreifache Struktur der Linie; der Abstand der beiden kurzwelligen Komponenten wird zu 0,17 cm^{-1} angegeben. In der vorliegenden Arbeit ist also mit einem mit Aluminium verspiegelten Fabry-Perot-Etalon eine wesentlich bessere Auflösung der Linie erzielt worden[1]).

1) D. A. Jackson und H. Kuhn, Proc. Roy. Soc. London **164**, 48, 1938.

1) Vgl. auch M. Heyden und R. Ritschl, Zeitschr. f. Phys. **108**, 1938, im Druck.

Berlin-Charlottenburg, Februar 1938.

(Eingegangen 11. Februar 1938)

Zur Prüfung von Höchstspannungswandlern I

Von W. Hohle und W. Hüter

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Einleitung

Die Strom- und Spannungswandler – zusammenfassend als Meßwandler bezeichnet – sind heute unentbehrliche Hilfsmittel für die Messung der elektrischen Energie in Hochspannungsanlagen. Zur dauernden Sicherung einer genauen Energiemessung ist es nötig, die im Betrieb befindlichen Meßwandler von Zeit zu Zeit auf ihre Fehler nachzuprüfen. Das kann entweder in einem für diese Zwecke ausgerüsteten Prüfraum geschehen, in den die Wandler gebracht werden, oder mit Hilfe tragbarer Prüfeinrichtungen am Betriebsort selbst. Wandler für hohe Betriebsspannungen von etwa 50 kV an bis zu 220 kV wird man mit Rücksicht auf den unbequemen Transport zweckmäßigerweise am Einbauort nachprüfen. Die tragbaren Einrichtungen, die zu Messungen am Betriebsort dienen, arbeiten allgemein mit Normalwandlern. Die Normalwandler, die zur Prüfung von Spannungswandlern hoher Spannung erforderlich sind, sind aber selbst so unhandlich, daß sich in der Praxis das Bedürfnis nach einer leicht transportablen ohne Normalwandler arbeitenden Einrichtung zur Prüfung von Höchstspannungswandlern am Betriebsort geltend gemacht hat.

Als Ersatz für den Normalspannungswandler erscheint ein Hochspannungskondensator zweckmäßiger Bauart besonders geeignet. Es ist eine Anzahl von Kondensatorschaltungen bekannt, mit denen die Fehler von Spannungswandlern ermittelt werden können. Aber diese Schaltungen sind entweder nicht zu dem unmittelbaren Zweck der Wandlerprüfung entworfen, so daß die Anwendung des Verfahrens und die Auswertung der Ergebnisse unbequem sind, oder Verfahren und Prüfeinrichtung sind nicht so weit

durchgebildet, daß sie in einfacher Weise für Messungen am Betriebsort benutzt werden können.

Es wurden daher in der Reichsanstalt Untersuchungen aufgenommen, um ein den Forderungen der Praxis gerecht werdendes Prüfverfahren auszuarbeiten. Ausgegangen wurde von dem Wunsche, die vor einigen Jahren in der Reichsanstalt entwickelte tragbare Meßwandler-Prüfeinrichtung, die an und für sich mit Normalwandlern arbeitet, für die neue Aufgabe nutzbar zu machen. Die vorliegende Mitteilung berichtet über diese Versuche zur Durchbildung von Spannungswandler-Prüfverfahren, die sich der kapazitiven Spannungsteilung in Verbindung mit der erwähnten Meßwandler-Prüfeinrichtung bedienen.

Überblick über bekannte Verfahren

Zunächst sei ein kurzer Überblick gegeben über eine Anzahl bekannter Schaltungen, die sämtlich Nullschaltungen sind.

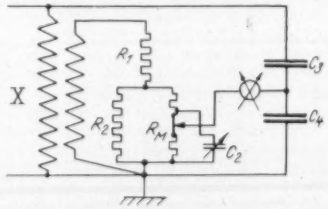


Abb. 1. Prüfung eines Spannungswandlers X mit Hochspannungskondensator C_3 nach Schering.

Schering[1]) hat ein Brückenverfahren angegeben, das in der Reichsanstalt gebräuchlich ist. Abb. 1 zeigt die Schaltung. Die Primärspannung des zu prüfenden Wandlers wird durch Kondensatoren C_3, C_4, die Sekundärspannung durch Widerstände R_1, R_2, R_M unterteilt. Der Spannungsfehler wird durch Ändern des Verhältnisses des Widerstandsteilers, der Winkelfehler durch Zuschalten eines regelbaren Kondensators C_2 abgeglichen. Als Regelorgane werden ein sog. Meßzweig und ein Dreidekaden-Glimmerkondensator verwandt, wie sie von der ebenfalls von Schering angegebenen Prüfeinrichtung von Spannungswandlern mit Hilfe Ohmscher Hochspannungsteiler[2]) oder mit Hilfe besonderer Normalspannungswandler[3]) bekannt sind. Die Verwendung dieser Regelgeräte bedingt, daß das Vorzeichen der für den Spannungsfehler abgelesenen Werte umgedreht und die Ablesungen am Kurbelkondensator für den Winkelfehler mit einem Korrektionsfaktor versehen werden müssen.

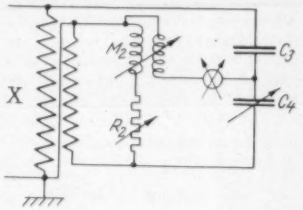


Abb. 2. Prüfung eines Spannungswandlers X mit Hochspannungskondensator C_3 nach Churcher.

Churcher[1]) hat u. a. eine Schaltung angegeben (s. Abb. 2), bei der die Summe von Primär- und Sekundärspannung des Prüflings kapazitiv (C_3, C_4) unterteilt und die Sekundärspannung gegen die am Niederspannungskondensator C_4 auftretende Spannung kompensiert wird. Durch den Niederspannungskondensator C_4 wird der Spannungsfehler, durch eine regelbare Gegeninduktivität M_2 der Winkelfehler abgeglichen.

Die Ersetzung des Niederspannungskondensators C_4 bei der rein kapazitiven Teilung der Hochspannung nach Abb. 1 durch einen Ohmschen Widerstand führt zu einer weiteren Gruppe von Schaltungen. Hierzu gehört die von S. Jimbo und H. Sakimura[2]) beschriebene, mit einer Gegeninduktivität M_2 im Sekundärkreis arbeitende Schaltung, die in Abb. 3 dargestellt ist. Der Spannungsfehler wird durch einen veränderlichen Abgriff an dem vor dem Hochspannungskondensator C_3 liegenden Widerstand R_4, der Winkelfehler durch einen Parallelkondensator C_4 abgeglichen.

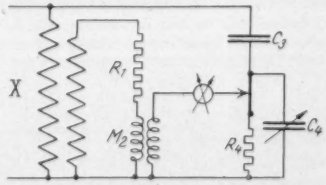


Abb. 3. Prüfung eines Spannungswandlers X mit Hochspannungskondensator C_3 nach Jimbo und Sakimura.

1) Tätigkeitsbericht der PTR 1926 (Zeitschr. f. Instrumentenkunde **47**, 37, 1927).
2) Tätigkeitsbericht der PTR 1916 (Zeitschr. f. Instrumentenkunde **37**, 99, 1917).
3) Tätigkeitsbericht der PTR 1923 (Zeitschr. f. Instrumentenkunde **44**, 97, 1924).

1) B. G. Churcher, Journ. of J. E. E. **65**, 430 bis 439, 1927.
2) S. Jimbo und H. Sakimura, Researches of the Electr. Labor. Tokyo, Nr. 363, April 1934.

Werden die auf der Sekundärseite des Prüflings liegenden Zweige der vorigen Brückenschaltung durch die Reihenschaltung einer Kapazität und eines Widerstandes gebildet, so gelangt man zu dem Grundaufbau der von Schering angegebenen Brückenschaltung[1]) zur Messung dielektrischer Verluste von Kondensatoren. Die Aufbauelemente der Scheringschen Verlustmeßbrücke lassen sich für die Bestimmung der Fehler von Spannungswandlern heranziehen (Abb. 4). Yoganandam[2]) hat wohl zuerst auf

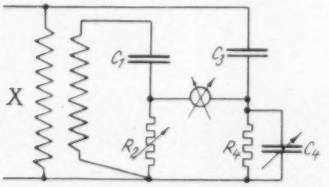


Abb. 4. Prüfung eines Spannungswandlers X mit Aufbauteilen [R_2, C_3, R_4, C_4] der Verlustwinkelmeßeinrichtung nach Schering.

diese Möglichkeit hingewiesen, die auch W. Dettmar[3]) kurz andeutet. Der Widerstand R_2, der bei der Verlustwinkelmessung vor dem zu untersuchenden Kondensator liegt, wird jetzt in Reihe mit einem zusätzlichen Glimmerkondensator C_1 an die Sekundärwicklung des Prüflings geschaltet. Durch Regelung dieses Widerstandes R_2 wird der Spannungsfehler abgeglichen; der in dem anderen geerdeten Brückenzweige zu einem Widerstande R_4 parallel liegende Kurbelkondensator C_4 gleicht den Winkelfehler ab. Die Fehler lassen sich an den Brückeneinstellungen nicht unmittelbar ablesen.

Schering und Brülle[4]) ergänzen die Verlustwinkelmeßbrücke ebenfalls durch einen Glimmerkondensator, der abgeschirmt ist und mit Vorwiderständen zur Winkelabgleichung versehen wird, und zeigen, wie man mit der abgewandelten Schaltung das Übersetzungsverhältnis des speisenden Prüftransformators bestimmen kann.

Aufbau und Wirkungsweise der Meßwandler-Prüfeinrichtung

Die aufgezählten Verfahren sind, wie schon eingangs erwähnt, in Handhabung und Aufbau für die Prüfung von Höchstspannungswandlern am Betriebsort nicht sonderlich geeignet. Es erscheint darum lohnend, für diese Messungen die in der Reichsanstalt entwickelte tragbare Meßwandler-Prüfeinrichtung heranzuziehen. Diese Prüfeinrichtung ist als Koffer von handlichen Abmessungen und mäßigem Gewicht ausgeführt und enthält u. a. schon Brückenabgleichelemente mit entsprechend bezifferten Fehlerskalen, als Nullinstrument ein Vibrationsgalvanometer (V. G.) mit vollständigem Zubehör, sowie in der Ausführung einer Firma auch Bürden zur sekundären Belastung der Wandler.

Aufbau und Wirkungsweise der Meßwandler-Prüfeinrichtung[1]) [2]) [3]) [4]) [5]) können als bekannt vorausgesetzt werden. Die Einrichtung arbeitet mit Normalwandlern, die das gleiche Übersetzungsverhältnis wie die zu prüfenden Wandler haben. Die Schaltungen zur Strom- und Spannungswandlerprüfung sind zu einer einzigen Schaltung vereinigt, deren grundsätzliche Anordnung Abb. 5 zeigt.

Im Hinblick auf die Verwendung der Prüfeinrichtung in Kondensatorschaltungen ist die Eigenschaft wesentlich, daß das Gerät zwei regelbare aufeinander senkrecht stehende Spannungen vom Schleifdraht s und von der Gegeninduktivität (GI.) m abgeben kann und daß diese Spannungen nach Größe und Phasenlage in bekannter Beziehung zu der zugeführten Spannung (Klemmen N_u, N_r) stehen.

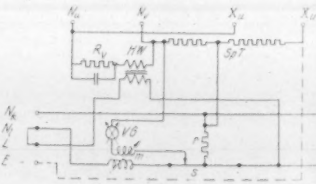


Abb. 5. Grundsätzliche Schaltung der kombinierten tragbaren Meßwandler-Prüfeinrichtung.

Neue Grundschaltungen

1. Beispiel: Die zu Beginn kurz behandelten Verfahren zur Spannungswandlerprüfung mit Hochspannungskondensator arbeiten mit Brückenschaltungen, die durch Regelung eines oder

1) Semm, Arch. f. Elektrotechn. **9**, 30, 1920 (Tätigkeitsbericht der PTR. 1919, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **40**, 27, 1920).
2) G. Yoganandam, Journ. of J. E. E. **68**, 192/193, 1930.
3) W. Dettmar, Elektrotechn. Zeitschr. **53**, 935, 1932.
4) Schering und Brülle, Elektrotechn. Zeitschrift **54**, 51, 1933.

1) W. Hohle, Arch. f. Elektrotechn. **27**, 849, 1933.
2) W. Hohle, Physik. Zeitschr. **35**, 744, 1934.
3) W. Hohle, Elektrizitätswirtschaft **34**, 205, 1935.
4) ATM., Arch. techn. Messen, Z. 224–5, Oktober 1935.
5) ATM., Arch. techn. Messen, Z. 224–6, Juni 1935.

mehrerer Zweige abgeglichen werden. Die Verfahren, die in dieser Arbeit vorgeschlagen werden, bedienen sich grundsätzlich der gleichen Schaltungen; jedoch bleiben die einzelnen Brückenzweige unverändert; sie werden so gewählt, daß die Schaltung für einen fehlerlosen Wandler abgeglichen ist. Bei der Fehlermessung wird die Aufgabe des Nullabgleichs von der Meßwandler-Prüfeinrichtung übernommen, indem sie zwei kleine regelbare aufeinander senkrecht stehende Spannungen erzeugt, die in den Nullkreis eingefügt werden.

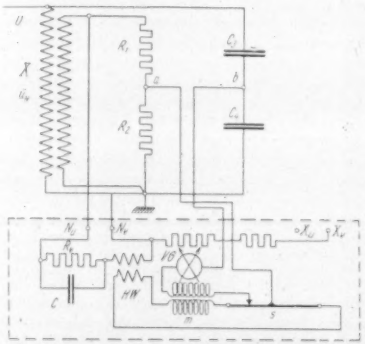


Abb. 6. Prüfung eines Spannungswandlers X mit Hochspannungskondensator C_3 in einer Brückenschaltung (R_1, R_2, C_3, C_4) mit Hilfe der tragbaren Meßwandler-Prüfeinrichtung (in der Abbildung gestrichelt umrahmt).

Abb. 6 stellt ein Schaltungsbeispiel dar. X ist der zu prüfende Wandler mit dem Nenn-Übersetzungsverhältnis $\ddot{u}_N$. Seine Primärwicklung liegt an der einpolig geerdeten Hochspannung U; die Sekundärwicklung des Prüflings X liegt an einem Widerstandsteiler mit den Teilwiderständen R_1 und R_2. Parallel zur Primärwicklung des Prüflings X liegt ein kapazitiver Spannungsteiler, der aus der Reihenschaltung der Kondensatoren C_3 und C_4 besteht. C_3 ist ein Hochspannungskondensator, der praktisch die volle Hochspannung aufnimmt, C_4 ist ein Niederspannungskondensator. Für den Fall, daß bei fehlerlosem Prüfling die Spannung in der Brückendiagonale, d. h. die Spannung zwischen den Punkten a und b verschwinden soll, gilt die Beziehung

$$\frac{1}{\ddot{u}_N} \cdot \frac{R_2}{R_1 + R_2} = \frac{C_3}{C_3 + C_4} \cdot \qquad (1)$$

Wir wollen nun annehmen, daß die Brückenelemente R_1, R_2, C_3, C_4 bzw. die Verhältnisse $\frac{R_2}{R_1 + R_2}$ und $\frac{C_3}{C_3 + C_4}$ bekannt und so gewählt seien, daß sie für einen gegebenen Prüfling mit bekanntem Übersetzungsverhältnis $\ddot{u}_N$ der obigen Bedingung entsprechen.

In diesem Falle darf ein in die Brückendiagonale $a \ldots b$ geschaltetes Nullinstrument keinen Ausschlag zeigen. Bei fehlerhaftem Prüfling X wird das Gleichgewicht der Spannungen gestört, und zwar werden bei einem Spannungsfehler des Wandlers die beiden Teilerspannungen der Größe nach und entsprechend bei einem Winkelfehler der Phase nach voneinander abweichen. Das Spannungsgleichgewicht wird nun wieder hergestellt, indem mit Hilfe der Meßwandler-Prüfeinrichtung zwei kleine regelbare Spannungen in den Nullkreis eingefügt werden; die eine Spannung liegt in der Richtung der Sekundärspannung des Prüflings und kompensiert im wesentlichen die vom Spannungsfehler herrührende Komponente der Differenzspannung, die zweite regelbare Spannung liegt senkrecht zur ersten und kompensiert im wesentlichen die vom Winkelfehler herrührende Komponente. Die regelbaren Spannungen werden genau wie bei der üblichen Handhabung der Prüfeinrichtung im Meßkoffer erzeugt. Da aber in unserem Falle ein Normalwandler nicht zur Verfügung steht, und da der kapazitive Spannungsteiler die nötige Energie nicht abzugeben vermag, muß die Speisung des Hilfsspannungskreises der Einrichtung von dem Prüfling X selbst übernommen werden. Die Klemmen N_u, N_v werden an die Sekundärwicklung des Prüflings gelegt. Aus Abb. 6 geht die Einschaltung der Prüfeinrichtung, deren Elemente gestrichelt umrahmt sind, hervor. Von dem Meßkoffer werden für die neue Schaltung in Anspruch genommen: der Hilfsspannungskreis (Klemmen N_u, N_v) mit den Kompensationselementen s und m sowie das VG. mit Zubehör, dagegen nicht der eingebaute Spannungsteiler (Klemmen X_u, X_v). Um die Kompensationsspannungen in die neue Schaltung einfügen zu können, muß der im Innern des Meßkoffers vorhandene Nullkreis geöffnet und der zwischen den Klemmen N_v, X_v liegende Spannungsteiler abgetrennt werden.

Der Schleifdraht s und die GI. m besitzen Skalen, die in Prozent Strom- bzw. Spannungsfehler und in Minuten Winkelfehler eingeteilt sind. Es ist erwünscht, daß diese Bezifferungen auch bei der neuen Verwendung der Meßeinrichtung gültig bleiben. Die folgende Überlegung zeigt, daß sich dies bei passender Wahl des Verhältnisses $\frac{R_2}{R_1 + R_2}$ des Widerstandsteilers erreichen läßt. Wir bezeichnen mit s und m die

jeweilig bei Nullabgleich eingestellten Werte am Schleifdraht und an der GI. in Ω bzw. H und weiter das Verhältnis der an die Meßeinrichtung (Klemmen N_u, N_v) angelegten Spannung zu dem die Abgleichelemente gleichphasig durchfließenden Strom mit R. Dann ergeben sich nach einfacher Rechnung, wenn Ausdrücke zweiter Ordnung vernachlässigt werden, bei einem Spannungsfehler f in Prozent und einem Winkelfehler δ in Min. die Beziehungen:

$$f \approx \frac{R_1 + R_2}{R_2} \cdot \frac{1}{R} \cdot s \cdot 100 \text{ Proz.}; \qquad (2)$$

$$\delta \approx \frac{R_1 + R_2}{R_2} \cdot \frac{1}{R} \cdot \omega m \cdot \frac{1}{0{,}291 \cdot 10^{-3}} \text{ Min.} \qquad (3)$$

Der bei Stromlosigkeit des Nullinstrumentes abgegriffene Schleifdrahtwiderstand s ist also ein Maß für den Spannungsfehler, die Größe der GI. m ein Maß für den Winkelfehler.

Bei der Benutzung der Abgleichelemente s und m in Verbindung mit Normalwandlern sind in einer früheren Arbeit[1]) die folgenden Beziehungen abgeleitet worden:

$$f \approx \frac{s}{\eta_l \cdot R} \cdot 100 \text{ Proz.}; \qquad (4)$$

$$\delta \approx \frac{\omega m}{\eta_l \cdot R} \cdot \frac{1}{0{,}291 \cdot 10^{-3}} \text{ Min.} \qquad (5)$$

Hierin bedeutet η_l das Teilungsverhältnis des zwischen den Klemmen N_v, X_v liegenden Spannungsteilers, der die Differenz der sekundären Spannungen von Normalwandler und Prüfling unterteilt.

Aus dem Vergleich der obigen Formeln ergibt sich für die Forderung, daß bei beiden Prüfverfahren zu gleichen Werten von s bzw. m die gleichen Spannungs- bzw. Winkelfehler gehören sollen, die Beziehung

$$\frac{R_2}{R_1 + R_2} = \eta_l. \qquad (6)$$

Das Verhältnis η_l beträgt bei den ausgeführten Prüfeinrichtungen jeweils für den kleinsten Meßbereich in der Bauart der Hartmann & Braun A.G. 10:1000 = 1:100 und in der Bauart der Siemens & Halske A.G. 50:4160 = 6:500 = 1:83,3.

Bezüglich der Arbeitsweise und der Eigenschaften der Schaltung ist grundsätzlich folgendes zu sagen. Wegen der Forderung, die Fehler unmittelbar ablesen zu können, wird für eine gegebene Wandlerprüfeinrichtung das Verhältnis $\frac{R_2}{R_1 + R_2} = \eta_l$ festgelegt; daraus ergibt sich weiter für einen zu prüfenden Wandler mit gegebenem Nenn-Übersetzungsverhältnis $\ddot{u}_N$ nach Gleichung (1) das Verhältnis $\frac{C_3}{C_3 + C_4}$ des kapazitiven Teilers. Die Teilerverhältnisse müssen also bekannt sein: die Brückenschaltung wird entweder aus Einzelelementen bekannter Größe aufgebaut, oder die Teilerverhältnisse werden durch Anschluß an bekannte Teiler geeicht und eingeregelt oder abgeglichen. Der Meßvorgang selbst ist einfach. Man stellt die gewünschte Spannung ein und regelt abwechselnd den Schleifdraht s und die GI. m, bis das VG. stromlos ist. Die Wandlerfehler können dann unmittelbar abgelesen werden. Gegebenenfalls berücksichtigt man die durch die Abweichungen der Teilerverhältnisse von ihren Sollwerten bedingten Korrektionen. Da das Verfahren eine reine Nullmethode darstellt, kann man bei jedem Bruchteil der Spannung messen; mit der Benutzung eines gegen Oberwellen unempfindlichen Nullinstrumentes werden die Fehler für die Grundwelle ermittelt, auf deren Kenntnis es praktisch allein ankommt.

Für die Beurteilung der Genauigkeit der Methode lassen sich folgende Überlegungen anstellen. Eine genügende Einstellgenauigkeit und eine von äußeren Einflüssen freie Messung sei zunächst vorausgesetzt. Abweichungen der Teilerverhältnisse $\frac{R_2}{R_1 + R_2}$ und $\frac{C_3}{C_3 + C_4}$ von ihren Sollwerten gehen nach Größe und Phase mit gleichem Betrage in das Meßergebnis ein, und zwar die Abweichungen des Ohmschen Teilers mit umgekehrtem Vorzeichen und die des kapazitiven Teilers mit gleichem Vorzeichen. Die Ansprüche an die Genauigkeit dieser Brückenelemente richten sich also unmittelbar nach der für die Spannungswandlerprüfung verlangten Genauigkeit. Dagegen gehen die Fehler der in der Prüfeinrichtung vorhandenen Schaltelemente, da diese nur eine von den Wandlerfehlern herrührende Spannungsdifferenz auskompensieren, erst in zweiter Größenordnung in die Messung ein. Die Ansprüche an ihre Genauigkeit brauchen also nicht allzu hoch gestellt zu werden. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Kompensationsspannungen nicht von der Sekundärspannung eines Normalwandlers, sondern von der fehlerbehafteten Sekundärspannung des Prüflings X erzeugt werden. Die dadurch entstehenden Abweichungen sind von zweiter Größenordnung und bereits bei der Ableitung der oben angeführten Formeln für f und δ vernachlässigt.

1) W. Hohle, Physik. Zeitschr. **35**, 844, 1934.

Im übrigen ergeben sich noch folgende abweichende Eigenschaften gegenüber der mit Normalwandlern arbeitenden Methode. Der Prüfling wird mit dem Eigenverbrauch der Prüfeinrichtung (Hilfsspannungskreis) und dem des Spannungsteilers $R_1 \ldots R_2$ belastet, d. h. je nach Bauart der Prüfeinrichtung und Auslegung des Spannungsteilers mit etwa 3 bis 6 VA. Eine unmittelbare Messung des Wandlers im Leerlauf z. B. ist also nicht möglich. Die Unterschiede, die bei der Messung mit dieser Belastung gegenüber der Leerlaufmessung auftreten, sind in der Regel vernachlässigbar, da Spannungswandler für hohe Spannungen, wie sie hier in Frage kommen, große sekundäre Leistungen zu haben pflegen und verhältnismäßig wenig von der Belastung abhängig sind. Gegebenenfalls lassen sich die genauen Werte aus den Fehlermessungen bei zwei verschiedenen Belastungen durch Rechnung gewinnen.

Eine Erweiterung des Meßbereiches der Einrichtung läßt sich in der neuen Schaltung nicht mehr durch Ändern des Verhältnisses des zwischen den Klemmen X_u, N_u liegenden Spannungsteilers vornehmen, da dieser Teiler abgetrennt wird. Eine Erweiterung läßt sich nur durch gleichzeitige Änderung der Verhältnisse des Ohmschen und des kapazitiven Teilers der Brückenschaltung oder durch Änderungen im Hilfsspannungskreise erzielen. Im allgemeinen wird man auf diese Maßnahmen, die die Schaltung verwickelter machen, verzichten können, da der einfache Meßbereich, der etwa den Fehlergrenzen der VDE-Klasse 0,5 entspricht, ausreichen dürfte.

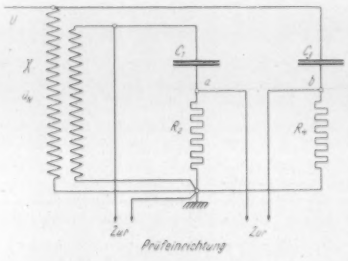


Abb. 7. Prüfung eines Spannungswandlers X mit Hochspannungskondensator C_2 in der Brückenschaltung (C_1, R_2, C_3, R_4) mit Hilfe der tragbaren Meßwandler-Prüfeinrichtung.

2. Beispiel: Die an dem Beispiel der Abb. 6 erläuterte Anwendung der Prüfeinrichtung läßt sich auch auf andere Brückenschaltungen ausdehnen. Abb. 7 zeigt eine Anordnung vom Typ der Scheringbrücke, bei der statt eines Kondensators ein Widerstand R_4 in Reihe mit dem Hochspannungskondensator C_2 liegt. Entsprechend ist als Spannungsteiler auf der Sekundärseite des Prüflings X die Reihenschaltung des Kondensators C_1 und des Widerstandes R_2 gewählt. Die Schaltung läßt sich in der dargestellten einfachen Form nicht so auslegen, daß bei einem fehlerlosen Prüfling die Spannungen an den Widerständen R_2 und R_4 nach Größe und Phase gleich sind. Denn die Spannung am Widerstand R_4 ist mit großer Annäherung um 90° gegenüber der Primärspannung verschoben, da der Widerstand R_4 sehr klein ist gegenüber dem Blindwiderstand des Kondensators C_2, während bei dem Spannungsteiler $C_1 \ldots R_2$ der Widerstand die Phasenlage noch merklich beeinflußt. Die Bedingung für die Gleichheit der Absolutbeträge lautet sehr angenähert

$$\ddot{u}_N \cdot R_4 C_3 = R_2 C_1 \,. \qquad (7)$$

Es verbleibt eine Winkelverschiebung von der Größe $tg\,\delta' \approx R_2 \omega C_1$.

Mißt man wie beim vorigen Beispiel die zwischen den Punkten a und b auftretende Spannung mit der Prüfeinrichtung, die wieder von der Sekundärseite des Prüflings X gespeist wird, so ergeben sich die folgenden Eigenschaften. Die Spannungsdifferenzen, die ausgemessen werden, beziehen sich auf Spannungen, die gegenüber der Primärspannung um genau bzw. angenähert 90° verschoben sind. Daher wird jetzt der Schleifdraht s den Winkelfehler und die GI. m den Spannungsfehler ausmessen. Die Ablesungen an den Skalen sind also umzurechnen. Bei der Winkelfehlermessung muß dann noch die durch die Grundschaltung bedingte Winkelverschiebung ($tg\,\delta'$) berücksichtigt werden. Dieser letztere Mangel läßt sich durch eine genaue 90°-Schaltung, z. B. durch Parallelschaltung einer Induktivität zum Widerstand R_2 oder durch eine andere Spannungsteilerschaltung wie z. B. Vorwiderstände in Reihe mit einer Gegeninduktivität aufheben. Jedoch wurde wegen der Notwendigkeit, Ablesungen umrechnen oder die Skalen zusätzlich beziffern zu müssen, die in Abb. 7 gezeigte Schaltung nebst Abarten nicht weiter verfolgt[1]).

1) Die in dieser Arbeit veröffentlichten Anregungen sind den Firmen, die die Meßwandlerprüfeinrichtung bauen, zugeleitet worden. Die Firma Siemens & Halske AG. hat (nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr.-Ing. W. Thal) die als 2. Beispiel erläuterte Schaltung dahingehend abgewandelt, daß der Hilfsspannungskreis der Prüfeinrichtung über eine 90°-Schaltung mit einer Spannung gespeist wird, die gegenüber der Sekundärspannung des Prüflings um 90° verschoben ist. Die Fehlerskalen behalten dadurch ihre Gültigkeit.

Erprobung der neuen Schaltung[1])

Die in Abb. 6 dargestellte Schaltung wurde laboratoriumsmäßig mit einer Prüfeinrichtung der Hartmann & Braun A.G. erprobt. Als Hochspannungskondensator diente ein Preßgaskondensator der gleichen Firma mit einer Kapazität von 45 pF bei 300 kV Prüfspannung. Der Ohmsche Spannungsteiler $R_1 \ldots R_2$ wurde zu 10000 Ohm mit einem Abgriff bei 100 Ohm gewählt. Aus diesen Daten ergibt sich dann für jedes Nenn-Übersetzungsverhältnis des Prüflings die Kapazität des Kondensators C_4, der aus einem Satz Glimmerkondensatoren bestand.

Der Ohmsche Spannungsteiler $R_1 \ldots R_2$ läßt sich bei Verwendung von Präzisionswiderständen ohne weiteres genügend genau einstellen. Der genaue Wert des eingestellten Verhältnisses des kapazitiven Teilers wurde durch Vergleich mit dem in der Reichsanstalt vorhandenen Ohmschen Spannungsteiler von $2{,}5 \cdot 10^6$ Ohm, der bis etwa 80 kV belastbar ist, ermittelt. Der Anschluß läßt sich auch durch Vergleich mit einem Spannungswandler mit bekannten Fehlern vornehmen. Weiter ist es grundsätzlich möglich, das Verhältnis aus den einzelnen Kapazitäten C_3 und C_4 zu ermitteln und so eine absolute Prüfung von Spannungswandlern vorzunehmen. Allerdings ist es nicht einfach, die kleine Kapazität des Hochspannungskondensators C_3 mit der wünschenswerten Genauigkeit (z. B. auf $1 \cdot 10^{-4}$) zu messen. Bei der Zusammenschaltung der Kondensatoren C_3 und C_4 ist darauf zu achten, daß die durch die Schaltung entstehenden Einflüsse, z. B. die Kapazität der vom Hochspannungskondensator führenden abgeschirmten Leitung vernachlässigbar bleiben oder berücksichtigt werden. Die Frage der absoluten Messung durch die kapazitive Teilung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Orientierende Messungen ergaben gegenüber dem Wert, der durch den Anschluß an den Ohmschen Hochspannungsteiler gewonnen wurde, eine Differenz von 0,035 Proz.

Messungen an verschiedenen Wandlern wurden ausgeführt. Unter anderem diente als Prüfling ein Spannungswandler mit dem Übersetzungsverhältnis $125000/50 = 2500$. Dieser Wert entspricht etwa dem des in der Praxis verwendeten einpolig geerdeten Einphasenwandlers für

$$\frac{220000}{\sqrt{3}} \Big/ \frac{100}{\sqrt{3}}\ V\,.$$

Die dazu gehörige Kapazität des Niederspannungskondensators C_4 betrug etwa 11,25 μF. Ein zweiter Wandler mit dem Übersetzungsverhältnis 50000/100 erforderte eine Kapazität C_4 von etwa 2,25 μF.

Die von den Punkten a und b entnommene Differenzspannung muß in die Prüfeinrichtung mit richtiger Polung eingeführt werden, damit die Vorzeichen der Skalenablesungen richtig sind. Vorversuche ergaben weiter, daß das VG. mit einem Pol unmittelbar an den Punkt b der kapazitiven Teilung herangeführt werden muß. Auf diese Weise wird erreicht, daß die Erdkapazität des Meßkoffers parallel zu dem Widerstande R_2 des Ohmschen Spannungsteilers liegt; hier ist sie weniger störend, als wenn sie parallel zur Kapazität C_4 geschaltet ist. Die Erdkapazität der Prüfeinrichtung wurde gemessen; sie betrug, wenn der Koffer auf einem Holztisch stand, etwa 70 pF. Dieser Wert (Blindwiderstand $46 \cdot 10^6$ Ohm) ist gegen den Teilerwiderstand $R_2 = 100$ Ohm vernachlässigbar.

Folgende Empfindlichkeiten, die auf 100 V Sekundärspannung bezogen sind, wurden bei den Messungen festgestellt.

Übersetzungsverhältnis	C_4 in μF	Bildverbreiterung des VG. in mm je 0,1 Proz. Spannungsfehler
125000/50 (250000/100)	11,25	62
50000/100	2,25	11

Die Empfindlichkeit ist ausreichend; sie nimmt mit der Vergrößerung des Schließungswiderstandes des VG., d. h. mit der Verkleinerung der Kapazität C_4, also bei gegebenem Hochspannungskondensator C_3 mit der Primärspannung ab.

Die mit der neuen Schaltung ermittelten Fehler der Prüflinge stimmten mit den Werten, die nach dem von Schering angegebenen Verfahren gewonnen wurden, auf 1 bis 2 Zehntausendstel im Spannungs- und Winkelfehler überein. Die neue Schaltung gestattet also grundsätzlich sehr empfindliche und genaue Messungen an Spannungswandlern auszuführen; die absolute Genauigkeit hängt im wesentlichen von der Kenntnis des Teilerverhältnisses des kapazitiven Spannungsteilers ab.

Betrachtungen zur konstruktiven Durchbildung der Schaltung

Wichtig für die Handlichkeit der ganzen Meßeinrichtung ist die Auswahl des Hochspannungskondensators C_3. Der Preßgaskondensator hat große meßtechnische Vorzüge: die Kapazität ist konstant und von der Umgebung unbeeinflußt; der Verlustwinkel ist Null. Bedenken bestehen lediglich wegen des

1) An den Messungen hat sich Herr Karl Glaser beteiligt.

Transportes. Wohl ist der Preßgaskondensator bedeutend leichter als ein Spannungswandler (z. B. wiegt ein Normalspannungswandler für 100 kV etwa 500 kg und ein Preßgaskondensator neuester Bauart für 120 kV Gebrauchs- und 140 kV Prüfspannung etwa 100 kg); der Kondensator muß aber, um Unfallgefahren durch den Gasdruck mit Sicherheit auszuschließen, entleert versandt und vor Gebrauch an Ort und Stelle aufgefüllt werden; die Gefahr bei Transport des gefüllten Kondensators ist allerdings wegen der geringen Gasmengen nicht sehr groß.

Die bekannte Kaskade von Schottschen Minosflaschen, die als Ersatz für den verlustfreien Luft- oder Preßgaskondensator in der Scheringschen Verlustmeßbrücke öfters angewandt wird, hat sich nicht als geeignet erwiesen, da sie von der Umgebung in störendem Maße abhängig ist. Auch das notwendige Füllen des Oberteils der einzelnen Flaschen mit Paraffinöl ist für die Praxis lästig, die Einzelteile sind zerbrechlich, und die ganze Anordnung ist unstabil.

Nach den Erfahrungen im Bau von Phasenschieberkondensatoren ist auch für höhere Betriebsspannungen (100 ··· 220 kV) in den letzten Jahren sorgfältig mit Transformatorenöl imprägniertes saugfähiges Papier als Dielektrikum für Koppelungskondensatoren der leitungsgerichteten Telephonie verwandt worden. Die Firma Jaroslaw hat der Reichsanstalt einen solchen Ölpapierkondensator von 40 pF in Stützerform für 60 ··· 200 kV bei 300 kV Prüfspannung angefertigt und zu Versuchszwecken freundlichst überlassen. Er hat eine Höhe von 1200 mm und einen Durchmesser von 200 mm und wiegt 35 kg. Der Kondensator ist also außerordentlich handlich. Meßtechnisch ist er weniger vorteilhaft. Sein Verlustwinkel beträgt $\operatorname{tg}\delta = 0{,}0043$, was einem Fehlwinkel von 14,8 Min. entspricht. Kapazität und Verlustwinkel sind in dem untersuchten Bereich von 40 ··· 150 kV auf $1 \cdot 10^{-4}$ konstant. Von der Umgebung ist der Kondensator in unerwünschtem Maße abhängig. Die Kapazität ändert sich durch in die Nähe gebrachte geerdete oder spannungsführende Gegenstände bis zu einigen Prozenten. Der Kondensator ist aus diesem Grunde durch ein zylindrisches Drahtnetz von 1200 mm Durchmesser und 1500 mm Höhe abgeschirmt worden und hat sich dann für Wandlerprüfungen einwandfrei verwenden lassen. Hinzuweisen ist auf die Temperaturabhängigkeit von Ölpapierkondensatoren. Nach den Angaben des Herstellers ändert sich die Kapazität um etwa 0,2 ··· 0,3 Proz. je 10° C. Diese Abhängigkeit gebietet Vorsicht bei den Messungen am Betriebsort, wo an und für sich größere Temperaturschwankungen vorkommen können. Immerhin dürfte es bei einiger Aufmerksamkeit möglich sein, im Mittel eine für die Praxis ausreichende Genauigkeit von etwa 0,1 Proz. zu erzielen.

Die Größe der Niederspannungskapazität richtet sich bei gegebenem Hochspannungskondensator und gegebener Prüfeinrichtung nach dem Übersetzungsverhältnis des Prüflings. Bei den hohen Spannungen, dem hauptsächlichsten Anwendungsgebiete der neuen Methode, kommen nur wenige Stufen, in einzelnen Fällen wohl nur eine einzige in Frage.

Eine Hochspannungskapazität von etwa 40 pF ergibt für die in Deutschland höchste vorkommende Netzspannung von 220 kV je nach Bauart der Prüfeinrichtung eine Niederspannungskapazität von 8,8 bzw. 10,6 μF. Für niedrigere Spannungen wird die Kapazität entsprechend kleiner. Mit Rücksicht auf die Erzielung einer genügenden Meßempfindlichkeit lassen sich Hoch- und Niederspannungskapazität nicht verkleinern. Versuche, Kapazität dadurch einzusparen, daß der Kondensator C_4 an sich kleiner gewählt und die an ihm liegende Spannung durch einen parallel geschalteten kapazitiven Spannungsteiler nochmals unterteilt wird, haben eine unerwünschte Herabsetzung der Meßempfindlichkeit ergeben.

Eine meßtechnisch einwandfreie Niederspannungskapazität erhält man mit Glimmerkondensatoren, die gut konstant sind, kleinen Verlustwinkel und eine vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit haben. Glimmerkondensatoren sind verhältnismäßig teuer; ein Ersatz durch preiswertere Ausführungen, z. B. Papierkondensatoren, wäre sehr erwünscht. Leider sind deren meßtechnische Eigenschaften nicht sehr befriedigend. Es ist vorgeschlagen worden, Nieder- und Hochspannungskondensator mit demselben Dielektrikum, z. B. Ölpapier zu bauen, um den Temperatureinfluß aufzuheben. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die thermische Trägheit der Kondensatoren sehr verschieden ausfallen kann und daß während des Transportes und bei der Messung verschiedene Temperaturbedingungen vorliegen können.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die kapazitive Spannungsteilung meßtechnisch am günstigsten durch einen Preßgas- und einen Glimmerkondensator dargestellt wird. Billigere und handlichere Geräte erhält man bei Verwendung von Kondensatoren mit Papier- bzw. Ölpapierdielektrikum, wobei man eine geringere Genauigkeit und Verläßlichkeit der Messung in Kauf nehmen muß.

Die zum Aufbau der Schaltung auf der Niederspannungsseite liegenden Elemente werden zweckmäßigerweise in einem der Wandlerprüfeinrichtung angepaßten Zusatzgerät vereinigt.

Dieses Gerät enthält den Widerstandsteiler $R_1 \ldots R_2$, den Niederspannungskondensator C_4, sowie die erforderlichen Klemmenanschlüsse. Eine zum Kondensator C_4 parallel liegende Luftleersicherung schützt den Beobachter beim Durchschlag des Hochspannungskondensators. Parallel zu den Widerstandsrollen des Ohmschen Teilers kann bei Bedarf ein kleiner Kondensator angeschaltet werden, um einen Winkelfehler der kapazitiven Teilung auszugleichen. Ferner empfiehlt es sich, parallel zu dem Widerstandsteiler eine abschaltbare Bürde im Zusatzgerät vorzusehen. Diese Bürde wird gleich der Belastung durch die Meßeinrichtung gemacht, und man kann die bei Zuschalten der Zusatzbürde auftretende Fehleränderung beobachten und dadurch den Einfluß der Meßeinrichtung bei der Prüfung des Wandlers rechnerisch berichtigen.

Zusammenfassung

Das Bedürfnis der Praxis nach einer leicht transportablen Einrichtung zur Prüfung von Höchstspannungswandlern am Betriebsort veranlaßte Untersuchungen, die in der Reichsanstalt entwickelte tragbare Meßwandler-Prüfeinrichtung in Verbindung mit einer kapazitativen Spannungsteilung für die Wandlerprüfung nutzbar zu machen. Eine neue Schaltung wird vorgeschlagen, ihr Aufbau und ihre Eigenschaften werden besprochen. Versuchsergebnisse zeigen die Brauchbarkeit der Schaltung. Betrachtungen über die möglichen Ausführungen der erforderlichen Geräte werden angestellt. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Berlin-Charlottenburg, im Februar 1938.

(Eingegangen 10. Februar 1938)

Zur Prüfung von Höchstspannungswandlern II

Von W. Hohle

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Einleitung

In der vorstehenden Arbeit[1]) wurde über Untersuchungen berichtet, die zum Ziele hatten, die in der Reichsanstalt entwickelte tragbare Meßwandler-Prüfeinrichtung, die an und für sich mit Normalwandlern arbeitet, in Verbindung mit einem Hochspannungskondensator für die Prüfung von Höchstspannungswandlern am Betriebsort nutzbar zu machen. Insbesondere wurde eine neue mit einer rein kapazitiven Spannungsteilung arbeitende Schaltung behandelt, die sich bei Laboratoriumsversuchen grundsätzlich als brauchbar erwies. Offen geblieben war die Frage, wie die kapazitive Spannungsteilung am zweckmäßigsten zu verwirklichen ist. Die meßtechnisch beste Lösung – Preßgaskondensator in Verbindung mit Glimmerkondensator – ist verhältnismäßig teuer; auch ist der Transport des Preßgaskondensators, wenn man ihn der Einfachheit halber im gefüllten Zustande beläßt, nicht ohne jede Unfallgefahr. Die preiswertere und handlichere Ausführung der kapazitiven Teilung – Hochspannungskondensator mit Ölpapierdielektrikum, Papierkondensatoren – ist meßtechnisch weniger verläßlich; außerdem war die Kapazität der Probeausführung eines Hochspannungskondensators mit Ölpapierdielektrikum von der Umgebung so störend abhängig, daß zu einer Abschirmung mit einem Drahtgitter gegriffen werden mußte.

Im folgenden werden weitere Vorschläge gemacht, die die gestellte Aufgabe, eine handliche und verläßliche Einrichtung zum Prüfen von Höchstspannungswandlern am Betriebsort zu schaffen, der Lösung näher bringen. Eine neue Schaltung wird vorgeschlagen, die sich gegenüber den früher behandelten durch einen geringeren Aufwand an genauen Niederspannungskondensatoren auszeichnet; ein neuer Hochspannungskondensator mit Ölpapierdielektrikum wird beschrieben, dessen Abhängigkeit von seiner Umgebung auf ein zulässiges Maß herabgesetzt worden ist.

Die Grundschaltung

Die neue Grundschaltung ist in einem Beispiel in Abb. 1 dargestellt. Die Primärwicklung des zu prüfenden Wandlers X mit dem Übersetzungsverhältnis $\ddot{u}$ liegt an der Hochspannung U, die einpolig geerdet ist. Gleichfalls an der Spannung U liegt der Hochspannungskondensator C_X, der über den Niederspannungskondensator C_2 geerdet ist. Dieser Kondensator C_2 liegt außerdem gleichzeitig in dem Sekundärkreise des Prüflings X; dieser Kreis speist den Kondensator C_2 über den Kondensator C_1 derart, daß über C_2 die Differenz der über C_X und C_1 entnommenen Ströme fließt.

Wir wollen jetzt die Bedingungen für den Fall aufsuchen, daß sich die Ströme im Kondensator C_2 aufheben, daß also an C_2 kein Spannungsabfall auftritt. Der innere Spannungsabfall in der Sekundärwicklung des Prüflings durch den entnommenen Strom wird dabei vernachlässigt; diese Vernachlässigung ist durchaus statthaft,

1) Physik. Zeitschr. **39**, 288, 1938.

denn die Schaltung läßt sich praktisch immer so gestalten, daß der dem Prüfling entnommene Strom die Sekundärspannung nicht nennenswert beeinflußt. Die von der Hochspannung U bzw. der Sekundärspannung $U/\ddot{u}$ durch den Kondensator C_2 getriebenen Ströme werden einander gleichgesetzt, was nach einfacher Rechnung zu der Beziehung führt

$$\ddot{u} = \frac{C_1}{C_N} . \qquad (1)$$

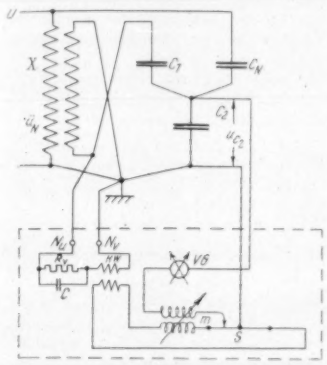


Abb. 1. Prüfung eines Spannungswandlers X mit Hochspannungskondensator C_N in einer Differenzschaltung (C_N, C_1, C_2) mit Hilfe der tragbaren Meßwandler-Prüfeinrichtung (in der Abbildung gestrichelt umrahmt).

Die Größe des Kondensators C_2 ist in der Formel nicht enthalten. Dieses Ergebnis läßt sich leicht einsehen, wenn man sich die Schaltung nach Abb. 1 als eine Brückenschaltung vorstellt, deren 4 Zweige aus der Primär- und Sekundärwicklung des Prüflings sowie aus den Kondensatoren C_N und C_1 bestehen und in deren Nullzweig der Kondensator C_2 liegt.

Wählt man das Verhältnis C_1/C_N gleich dem Nenn-Übersetzungsverhältnis $\ddot{u}_N$ des zu prüfenden Wandlers X, so wird bei fehlerlosem Wandler am Kondensator C_2 keine Spannung auftreten. Ist dagegen der Prüfling fehlerbehaftet, so entsteht an C_2 eine Spannung u_{C_2}, die mit den Wandlerfehlern durch folgende Beziehung verknüpft ist:

$$u_{C_2} = U \cdot \frac{\frac{f}{100} + j \cdot 0{,}000\,291 \cdot \delta}{\ddot{u}_N \left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right) + 1} , \qquad (2)$$

oder mit genügender Annäherung

$$u_{C_2} = \frac{U}{\ddot{u}_N} \left[\frac{f}{100} + j \cdot 0{,}000\,291 \cdot \delta\right] \cdot \frac{C_1}{C_1 + C_2} . \qquad (3)$$

In den Formeln bedeuten f den Spannungsfehler in Prozent und δ den Winkelfehler in Min. Die am Kondensator C_2 auftretende Spannung u_{C_2} ist ein Maß für die Fehler des Prüflings, und zwar ist die Größe der Spannung, die für einen bestimmten Fehler des Prüflings bei gegebener Spannung U am Kondensator C_2 auftritt, sehr angenähert nur von dem Verhältnis $\frac{C_1}{C_1 + C_2}$ abhängig. Da dieses Verhältnis reell ist, wird diejenige Komponente der „Fehlerspannung" u_{C_2}, die sich in Phase mit der Spannung U befindet, ein Maß für den Spannungsfehler f des Prüflings und die darauf senkrecht stehende Komponente ein Maß für den Winkelfehler δ.

Um die Fehler des Prüflings zu erhalten, sind also die Komponenten der Fehlerspannung u_{C_2} auszumessen, was grundsätzlich mit jedem beliebigen phasenabhängigen Meßgerät, z. B. mit einer Kompensationseinrichtung geschehen kann. Besonders vorteilhafte Anordnungen ergeben sich, wenn man die in der Reichsanstalt entwickelte tragbare Meßwandler-Prüfeinrichtung verwendet. Diese Prüfeinrichtung erzeugt über einen sog. Hilfsspannungskreis (R_v, C, HW) zwei kleine regelbare Kompensationsspannungen, von denen die eine an einem Schleifdraht s abgenommen wird und in Phase mit der dem Hilfsspannungskreis zugeführten Spannung liegt; die andere Kompensationsspannung wird von einer Gegeninduktivität (GI.) m abgenommen und liegt senkrecht zu der dem Hilfsspannungskreis zugeführten Spannung. Der Hilfsspannungskreis der Prüfeinrichtung wird ebenso wie bei den in der vorstehenden Arbeit behandelten Schaltungen an die Sekundärspannung des Prüflings gelegt; die Fehlerspannung u_{C_2} wird über ein als Nullinstrument dienendes Vibrationsgalvanometer (VG.) gegen die Kompensationsspannung geschaltet und ausgemessen. Aus Abb. 1 geht die Gesamtschaltung mit der Prüfeinrichtung, deren Elemente gestrichelt umrahmt sind, hervor.

Schleifdraht s und GI. m besitzen Skalen, die in Prozent Strom- bzw. Spannungsfehler und in Min. Winkelfehler eingeteilt sind. Es ist erwünscht, daß diese Bezifferungen auch bei Verwendung der Prüfeinrichtung in der neuen Schaltung nach Abb. 1 gültig bleiben. Bei passender Wahl des Verhältnisses $\frac{C_1}{C_1 + C_2}$ läßt sich

dies ohne weiteres erreichen. Wir bezeichnen mit s und m die jeweilig bei Nullabgleich eingestellten Werte am Schleifdraht und an der GI. in Ohm bzw. Henry und weiter das Verhältnis der an dem Hilfsspannungskreis der Prüfeinrichtung (Klemmen N_u, N_r) liegenden Spannung zu dem die Abgleichelemente s und m gleichphasig durchfließenden Strom mit R. Dann ergeben sich nach einfacher Rechnung bei einem Spannungsfehler f in Prozent und einem Winkelfehler δ in Min. die Beziehungen

$$f \approx \frac{C_1 + C_2}{C_1} \cdot \frac{1}{R} \cdot s \cdot 100 \text{ Proz.}; \qquad (4)$$

$$\delta \approx \frac{C_1 + C_2}{C_1} \cdot \frac{1}{R} \cdot \omega m \cdot \frac{1}{0{,}000291} \text{ Min.} \qquad (5)$$

Der bei Stromlosigkeit des Nullinstrumentes abgegriffene Schleifdrahtwiderstand s ist ein Maß für den Spannungsfehler, die Größe der GI. m ein Maß für den Winkelfehler.

In der vorstehenden Arbeit sind ähnliche Beziehungen aufgestellt worden. Aus dem Vergleich mit den dort gefundenen Ergebnissen folgt für die Forderung, daß bei der neuen Schaltung die Skalenteilungen gültig bleiben sollen, die Beziehung

$$\frac{C_1}{C_1 + C_2} = \eta_i \,. \qquad (6)$$

Hierin bedeutet η_i das Teilerverhältnis des zwischen den Klemmen N_u, X_r der Prüfeinrichtung liegenden Spannungsteilers, der bei der Prüfung mit Normalwandlern die Differenz der sekundären Spannungen von Normalwandler und Prüfling unterteilt. Das Verhältnis η_i beträgt bei den ausgeführten Prüfeinrichtungen jeweils für den kleinsten Meßbereich in der Bauart der Hartmann & Braun AG. $10:1000 = 1:100$ und in der Bauart der Siemens & Halske AG. $50:4160 = 6:500 \approx 1:83{,}3$.

Arbeitsweise und Eigenschaften der Schaltung

Arbeitsweise und allgemeine Eigenschaften der Schaltung nach Abb. 1 sind den in der vorstehenden Arbeit behandelten Schaltungen ähnlich. Nach entsprechender Festlegung des Verhältnisses $\ddot{u}_N = \frac{C_1}{C_N}$ und $\eta_i = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$ stellt man die gewünschte Spannung U ein und regelt abwechselnd Schleifdraht s und GI. m, bis das VG. stromlos ist. Die Wandlerfehler können dann unmittelbar abgelesen werden. Gegebenenfalls berücksichtigt man die durch die Abweichungen der Schaltelemente von ihren Sollwerten bedingten Korrektionen. Da das Verfahren eine reine Nullmethode darstellt, kann man bei jedem Bruchteil der Spannung messen; mit der Benutzung eines gegen Oberwellen unempfindlichen Nullinstrumentes werden die Fehler für die Grundwelle ermittelt, auf deren Kenntnis es praktisch allein ankommt.

Wie bei den Beispielen der vorigen Arbeit wird der Prüfling mit dem Eigenverbrauch der Prüfeinrichtung belastet.

Die neue Schaltung weist gegenüber den früheren beachtliche Vorteile auf, die bei den Anforderungen, die an die Genauigkeit der einzelnen Schaltelemente zu stellen sind, zum Ausdruck kommen.

Wie oben abgeleitet wurde, müssen für die Schaltung folgende Bedingungen eingehalten werden:

$$\ddot{u}_N = \frac{C_1}{C_N} \qquad \text{oder} \qquad C_N = C_N \cdot \ddot{u}_N, \qquad (1)$$

$$\eta_i = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \qquad \text{oder} \qquad C_2 = C_1 \left(\frac{1}{\eta_i} - 1 \right). \qquad (6)$$

Die erste Bedingung paßt die Schaltung dem Übersetzungsverhältnis des Prüflings an, so daß bei fehlerlosem Wandler an dem Kondensator C_2 keine Spannung auftritt und entsprechend die Skalen der Prüfeinrichtung auf Null eingestellt werden müssen. Die zweite Bedingung sorgt dafür, daß bei der Messung fehlerbehafteter Wandler die Skalenbezifferungen der gegebenen Wandlerprüfeinrichtung (η_i) gültig bleiben.

Lediglich das Verhältnis $\ddot{u}_N = \frac{C_1}{C_N}$ muß mit mindestens derselben absoluten Genauigkeit bekannt sein, die man bei der Untersuchung des Prüflings zu erreichen wünscht. Die Größe des Kondensators C_2 spielt bei dieser ersten Bedingung keine Rolle. Es ist also die Zahl derjenigen Brückenelemente, die mit hoher Genauigkeit bekannt sein müssen, auf ein Minimum herabgesetzt. Der Kondensator C_2 bzw. das Verhältnis $\frac{C_1}{C_1 + C_2}$ brauchen ebenso wie die in der Prüfeinrichtung vorhandenen Schaltelemente nicht mit der gleichen hohen Genauigkeit wie das Verhältnis C_1/C_N bekannt zu sein, da die Abweichungen dieser Größen von den Sollwerten nur die Fehlerspannung u_{C_2} beeinflussen und somit nur als Fehler zweiter Ordnung in die Messung eingehen.

Die Vorteile werden deutlich, wenn man an einem Beispiel die Verwirklichung der Schaltung zeigt. Zu prüfen sei ein Wandler 220000/100 V, es ist also $\ddot{u}_N = 2200$. Gegeben sei ein Hochspannungskondensator mit einer Kapazität von 45 pF. Es wird dann $C_1 = 2200 \times 45\,\text{pF} = 0{,}099\,\mu\text{F}$. Diese verhältnismäßig kleine Kapazität läßt

sich als Glimmerkondensator mit der wünschenswerten Genauigkeit preiswert verwirklichen. Der Kondensator C_2 errechnet sich je nach der Bauart der Prüfeinrichtung zu $C_2 = C_1\left(\frac{1}{\eta_i} - 1\right) \approx 9{,}8\ \mu F$ für $\eta_i = 1:100$ bzw. zu $\approx 8{,}15\ \mu F$ für $\eta_i = 6:500$. Für diese Kondensatoren können ohne weiteres die billigen Ausführungen mit Papierdielektrikum genommen werden.

Da bei gegebenem Kondensator C_1 die Anpassung der Meßbereiche der Prüfeinrichtung durch Wahl des Kondensators C_2 erreicht wird, besteht bei dieser Schaltung in einfacher Weise die Möglichkeit, durch Ändern von C_2 die Meßbereiche zu erweitern; und zwar muß entsprechend der gewünschten Erweiterung das Verhältnis $\frac{C_1}{C_1 + C_2}$ verkleinert, d. h. praktisch C_2 im gleichen Maße vergrößert werden.

Hinzu treten noch zwei kleinere Vorzüge. Der Kondensator C_2 und damit die an seinen Klemmen auftretende Fehlerspannung u_{C_2} ist einpolig geerdet. Bei der Einfügung dieser Spannung in den Nullkreis der Prüfeinrichtung wird das VG. auf die nicht geerdete Seite von C_2 gelegt. Die Prüfeinrichtung liegt dann unmittelbar an Erde und ihre Erdkapazität kann die Messung nicht beeinflussen.

Die Verbindungsleitungen zwischen den drei Kondensatoren C_N, C_1 und C_2 werden zweckmäßigerweise mit einer geerdeten Abschirmung versehen. Die Kapazität dieser Abschirmung gegen Erde liegt parallel zum Kondensator C_2; ihr Einfluß auf die Messung ist völlig vernachlässigbar.

Die Empfindlichkeit der Schaltung ist ausreichend und entspricht den in der vorstehenden Arbeit angegebenen Werten, da die Schließungswiderstände des Nullkreises von gleicher Größenordnung sind.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß in der Schaltung nach Abb. 1 die Sekundärwicklung des Prüflings nicht mit der betriebsmäßig geerdeten Klemme, sondern mit dem anderen Pol an Erde liegt. Der Kapazitätsstrom, der von der Hochspannung über die verteilte Kapazität zwischen Primär- und Sekundärwicklung nach Erde getrieben wird, durchfließt jetzt die Sekundärwicklung abweichend von der betriebsmäßigen Schaltung im entgegengesetzten Sinne. Der Einfluß auf die Wandlerfehler ist aber verschwindend, so daß gegen die Anwendung der Schaltung gar keine Bedenken bestehen.

Abwandlungen der Grundschaltung

Die in Abb. 1 an einem Beispiel mit Kondensatoren erläuterte Schaltung läßt sich in verschiedenartiger Weise abwandeln. Da diese geänderten Schaltungen zunächst keine entscheidenden Vorteile bieten, sei nur kurz auf sie hingewiesen. Die allgemeinste Form ergibt sich, wenn die Kondensatoren C_N, C_1, C_2 durch Scheinwiderstände Z_N, Z_1, Z_2 ersetzt werden; die oben abgeleiteten Formeln behalten sinngemäß ihre Gültigkeit. Sonderfälle entstehen, wenn drei Widerstände R_1, R_2 und ein Hochspannungswiderstand R_N, oder wenn zwei Kondensatoren C_N, C_1 und eine Gegeninduktivität M_2 gewählt werden. Die letztere läßt sich noch in eine Differential-Gegeninduktivität umbilden. Abb. 2

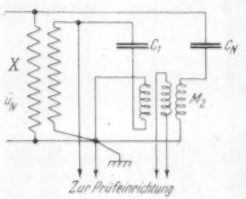


Abb. 2. Prüfung eines Spannungswandlers X mit Hochspannungskondensator C_N und Differential-Gegeninduktivität M_2 in Verbindung mit der tragbaren Meßwandler-Prüfeinrichtung.

zeigt die Schaltung. Eine Abart der in Abb. 1 gezeigten Schaltung entsteht, wenn der Kondensator C_2 über einen Stromwandler gespeist wird, wobei dieser Stromwandler wieder als Differentialwandler ausgebildet sein kann.

Ölpapierkondensator in Sonderausführung

Neben der Auffindung geeigneter Schaltungen ist auch die Frage des Hochspannungskondensators weiter verfolgt worden. Um die lästige Abschirmung des in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Ölpapierkondensators zu vermeiden, ist auf Vorschlag der Reichsanstalt von der Firma Jaroslaw, Berlin-Weißensee, ein Kondensator angefertigt worden, dessen Meßeinlagen von Schutzbelegen umgeben sind, die die Einflüsse der Streukapazitäten der Umgebung abfangen sollen. Abb. 3 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaues. Die Einlagen 1 stellen den Meßkondensator, die Einlagen 2 den Abschirmkondensator dar, der einpolig unmittelbar an Erde liegt. Das Dielektrikum besteht aus ölimprägniertem Papier. Beide Kondensatoren sind in ein Turbonitrohr, das oben und unten durch Kappen geschlossen ist, eingebaut. Die Erstausführung hat eine Kapazität von etwa 40 pF je für Meß- und Schutzkondensator und ist für 110 kV Betriebsspannung bei 240 kV Prüfspannung bestimmt. Die

Höhe beträgt 950 mm, der Durchmesser 170 mm, das Gewicht 33 kg. Der Verlustwinkel tg δ beträgt 0,0026, was einem Fehlwinkel von 9 Min. entspricht. Kapazität und Verlustwinkel sind bis 130 kV auf 1/10000 konstant. Die Kapazitätsänderungen mit der Temperatur lassen sich nach Mitteilung des Herstellers[1]) dank sorgfältiger Wahl der Rohstoffe und Anwendung neuester Tränkverfahren unter 0,2 Proz. je 10° C halten. Der Einfluß der Umgebung ist etwa um eine Größenordnung herabgesetzt. Ein geerdetes Gitter von 720 mm Höhe und 850 mm Breite, das den Kondensator kreisbogenförmig im Abstande von 300 mm umgab, änderte die Kapazität um 0,37 Proz.; der Verlustwinkel tg δ änderte sich um 0,0006. Dieses Beispiel zeigt einen Extremfall, der praktisch nicht in Betracht kommt. Es wird sich immer so einrichten lassen, daß störende Gegenstände in 1–2 m Entfernung gehalten werden. Die Unsicherheiten der Messung dürften dann bei 0,05 Proz. und darunter liegen. Vermutlich läßt sich der störende Einfluß noch weiter heruntersetzen, wenn die Kapazität des Schutzkondensators vergrößert wird.

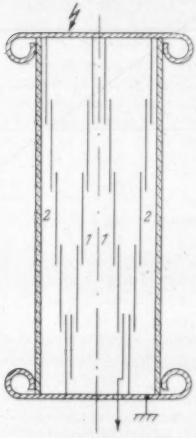


Abb. 3. Schematische Darstellung eines Ölpapierkondensators mit Meßeinlagen 1 und Abschirmeinlagen 2.

Schlußbetrachtung

Die Prüfung von Höchstspannungswandlern am Betriebsort mit Hilfe der tragbaren Meßwandler-Prüfeinrichtung und mit einem Kondensator als Hochspannungsnormal dürfte sich nach den vorliegenden Ergebnissen für die Praxis folgendermaßen gestalten.

Angewendet wird die Schaltung nach Abb. 1; der verhältnismäßig kleine Kondensator C_1 (Größenordnung 0,1 μF) wird mit Glimmerdielektrikum, der Kondensator C_2 (Größenordnung 10 μF) mit Papierdielektrikum ausgeführt. Ähnlich wie schon in der vorangehenden Arbeit vorgeschlagen ist, werden die auf der Niederspannungsseite liegenden Schaltelemente nebst Zubehör in einem Zusatzgerät untergebracht. Dieses Gerät enthält die Kondensatoren C_1 und C_2, bzw. verschiedene umschaltbare Stufen entsprechend den Übersetzungsverhältnissen der zu prüfenden Wandler, die Klemmenanschlüsse, Luftleersicherungen, u. U. einen vor C_2 liegenden Widerstand, um einen etwaigen Winkelfehler des Hochspannungskondensators auszugleichen, und schließlich eine abschaltbare Bürde in Größe des Eigenverbrauchs der Prüfeinrichtung, um dessen Einfluß auf das Meßergebnis übersehen zu können. Die innere Schaltung des Nullkreises der Prüfeinrichtung wird aufgelöst und über eine Umschaltanordnung mit dem Zusatzgerät verbunden.

Als Hochspannungsnormal kommt entweder der Preßgaskondensator oder bei Verzicht auf höchste Genauigkeit der leichtere und sehr viel billigere Ölpapierkondensator in Sonderausführung in Frage.

Es ist somit der Praxis ein Weg gezeigt, wie man unter Aufwendung verhältnismäßig geringer zusätzlicher Mittel mit einer handlichen Einrichtung ausreichender Genauigkeit die Höchstspannungswandler einer regelmäßigen Überwachung am Betriebsort unterwerfen kann.

Berlin-Charlottenburg, im Februar 1938.

(Eingegangen 11. Februar 1938)

1) Elektrotechn. Zeitschr. **58**, 217, 1937.

Elektrische und thermische Untersuchungen an Manganin II

Von Alfred Schulze

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Vor kurzem[1]) konnte durch systematische Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften des Manganins nach verschiedener thermischer Behandlung gezeigt werden, daß Alterungstemperaturen bis zu 250° C Widerstandstemperaturkurven zur Folge haben, die einen steileren Verlauf zeigen als die Kurve des Ausgangsmaterials, das kalt verformt ist, und daß bei Alterungstemperaturen oberhalb 250° C sich flachere Widerstandskurven ergeben. Parallel hiermit läuft naturgemäß im ersten Falle eine Vergrößerung und im letzten Falle eine Verkleinerung des Widerstandstemperaturkoeffizienten. Die Abb. 1 gibt seinen Verlauf in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur wieder, wie wir ihn in der oben erwähnten Untersuchung erhalten haben[2]).

1) A. Schulze, Physik. Zeitschr. **38**, 598, 1937.

2) Hierbei ist aus praktischen Gründen als Ordinate die direkte Widerstandsänderung pro Grad (zwischen 20° und 30° C), d. h. $\alpha' = \frac{W_{30} - W_{20}}{30 - 20}$ gewählt.

Dieses eigenartige Verhalten wurde dadurch erklärt, daß sich bei der Alterung in den Temperaturen unterhalb 250° in der Hauptsache die mechanische Erholung auswirkt, während in den höheren Temperaturen der zweite durch die

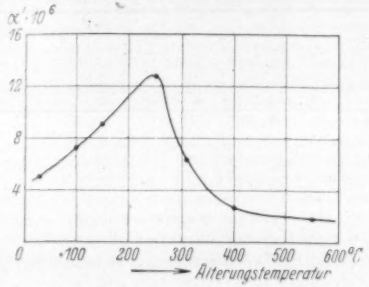


Abb. 1. Widerstandsänderung pro Grad (zwischen 20 und 30° C) von Manganin in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur.

Alterung hervorgerufene Effekt, nämlich die chemische Homogenisierung, in den Vordergrund tritt. Als Folgerung aus den gesamten Untersuchungen ergab sich, daß es am günstigsten ist, zur Herstellung von Normalwiderständen das Manganin bei etwa 400° C zu altern, da hierdurch erstens kleinere Widerstandstemperaturkoeffizienten erzielt werden und zweitens infolge des sich sehr stark in den hohen Temperaturen auswirkenden Homogenisierungseffektes eine bessere zeitliche Konstanz der Widerstandswerte erzielt werden muß.

Es war nun der Zweck der folgenden Untersuchungen, die im ersten Teil aufgefundenen Meßergebnisse und die daraus gezogenen Folgerungen durch weitere Versuche zu stützen.

1. Das mechanische Verhalten des Manganins

Zunächst war daran gelegen, für die oben gegebene Erklärung des eigenartigen Verlaufs der Temperaturkoeffizientenkurve eine sichere Grundlage zu geben. Diese konnte am besten dadurch erbracht werden, daß die mechanischen Eigenschaften des Manganins nach verschiedener thermischer Behandlung untersucht wurden. Da aus naheliegenden Gründen die Messungen der mechanischen Härte (Rockwell-Härte) nicht zum Ziele führten, wurde die Zerreißfestigkeit des Manganins in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in der Abb. 2 wiedergegeben. Man sieht daraus, daß die Festigkeitskurve zwischen 200° und 300° ein Minimum hat, entsprechend dem Maximum der Widerstandstemperaturkoeffizientenkurve in dem gleichen Temperaturgebiet. Wenn bei der Alterung in den niedrigeren Temperaturgebieten die mechanische Erholung die wesentliche Rolle spielt, muß das Manganin an Festigkeit verlieren. Andererseits muß die Festigkeit nach Alterung in dem Temperaturgebiet oberhalb 250° wieder zunehmen, wenn der Werkstoff — unserer

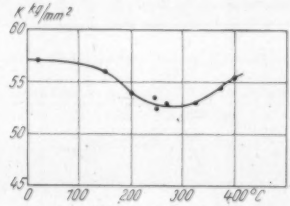


Abb. 2. Die Zerreißfestigkeit von Manganin in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur.

Annahme gemäß — dem Ziel der idealen Mischkristallbindung nähergebracht wird, d. h. also homogenisiert wird. Das Auftreten dieser beiden Alterungseffekte muß notwendigerweise einen Verlauf der Festigkeitskurve zur Folge haben, wie er in der Abb. 2 wiedergegeben ist. Auch die gleichzeitig aufgenommene Dehnungskurve[1]) hat einen analogen Verlauf. Hieraus ergibt sich, daß die von uns gegebenen Erklärungen der hier auftretenden Alterungsvorgänge durch das mechanische Verhalten des Manganins eine wesentliche Stütze erhalten haben.

2. Das thermoelektrische Verhalten des Manganins

Wichtig für die Verwendung von Widerstandswerkstoffen zu Normalwiderständen ist ihr thermoelektrisches Verhalten. Gefordert wird nämlich von einem solchen Werkstoff, daß seine Thermokraft gegen Kupfer klein ist; eine Bedingung, die gerade beim Manganin in sehr günstiger Weise erfüllt ist. Für das in der bisher üblichen Weise bei etwa 140° C gealterte Manganin beträgt nämlich in der Umgebung der Raumtemperatur die Thermokraft gegen Kupfer etwa $\frac{1\ \text{Mikrovolt}}{\text{Grad}}$[2]). Um nun auch zu wissen, wie sich das Manganin nach verschiedener thermischer Behandlung thermoelektrisch verhält, wurden diesbezügliche Messungen vorgenommen.

1) Beim Manganin ist die Dehnung sehr hoch und beträgt nahezu 25 Proz.

2) Manganin ist thermoelektrisch positiv gegen Kupfer, d. h. an der heißen Lötstelle fließt der Strom vom Manganin zum Kupfer.

Es wurde die thermoelektrische Kraft von Manganindrähten verschiedener Dicke (0,1 mm, 0,6 mm, 1,0 mm) gegen Kupfer (ausgeglühter Draht von 0,5 mm Durchmesser) in dem Temperaturgebiet zwischen 0° und 40° bestimmt. Aus dem durchweg gradlinigen Verlauf der Thermokraft E wurde die Thermokraft pro Grad $\left(\frac{dE}{dt}\ \frac{\text{Mikrovolt}}{\text{Grad}}\right)$ berechnet und in der Abb. 3 für die verschiedenen Drahtdicken in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur dargestellt.

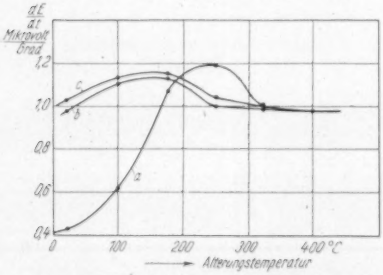


Abb. 3. Die Thermokraft pro Grad von Manganin gegen Kupfer (in der Umgebung der Raumtemperatur) für verschiedene Drahtdicken in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur.
Kurve a: für einen 0,1 mm dicken Manganindraht.
Kurve b: für einen 0,6 mm dicken Manganindraht.
Kurve c: für einen 1,0 mm dicken Manganindraht.

Man sieht zunächst, daß mit zunehmendem Verformungsgrad, d. h. mit abnehmender Drahtstärke, die Thermokraft gegen Kupfer kleiner wird. Die mechanische Erholung des Manganins bedingt einen Anstieg der Thermokraft, während der Homogenisierungseffekt eine Verringerung der Thermokraft hervorruft. Oberhalb 350° gealterte Manganindrähte verschiedener Drahtstärke zeigen in der Thermokraft keine Unterschiede, wie dies auch nicht anders zu erwarten ist. Der Gesamtverlauf der Thermokraftkurven in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur

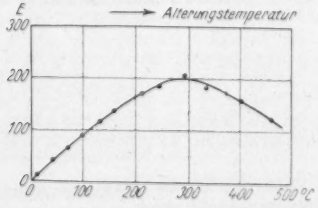


Abb. 4. Die Thermokraft (E in Mikrovolt) von Manganin gegen Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur.

zeigt ein ähnliches Bild wie das der Widerstandstemperaturkoeffizienten. Für die Praxis sind die hier gefundenen Unterschiede jedoch nur von untergeordneter Bedeutung.

Um das thermoelektrische Verhalten des Manganins auch in den höheren Temperaturen kennenzulernen, wurde die Thermokraft eines 0,6 mm starken Drahtes gegen Kupfer in dem Temperaturbereich zwischen 0° und etwa 460° C gemessen. Die Drähte waren bei 500° getempert. Die Thermokraftkurve (Abb. 4) hat bei etwa 300° ein Maximum und wird reversibel durchlaufen; sie verläuft ebenso, wie es bereits von einigen anderen Metallen (z. B. Kobalt, Wolfram u. a.) bekannt ist.

3. Die zeitliche Konstanz der bei 400° gealterten Manganinwiderstände

Nach dem in unserer ersten Veröffentlichung (l. c.) dargelegten Verfahren ist eine große Reihe von Manganinwiderständen (1-Ω- und 10-Ω-Widerstände, insgesamt 24 Stück) hergestellt worden. Hierbei ist besonders darauf geachtet worden, daß Manganindraht verwendet wurde, der aus verschiedenen Chargen stammte. Der für die 1-Ω-Widerstände verwendete Manganindraht hatte einen Durchmesser von 1 mm und der für die 10-Ω-Widerstände verwendete einen Durchmesser von 0,5 mm. Zunächst wurde der Draht bifilar auf ein mit einem Gewinde versehenes Porzellanrohr (65 mm lang und 35 mm äußerer Durchmesser) gewickelt, sodann wurde er in einem mit Argon gefüllten Rohr aus K-Masse eine Stunde lang bei etwa 400° C getempert und anschließend langsam bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Wegen des Verdampfens von Mangan aus der Oberfläche wurde der Draht vorsichtig in verdünnter Salpetersäure geätzt und dann ein wenig oberhalb 100° etwa eine Stunde lang getrocknet. Nach darauffolgendem Abgleichen wurde der Widerstand mit einer dünnen Schicht aus Bakelitlack bestrichen, um ihn vor Oxydation zu schützen, und anschließend etwa zwei Stunden auf einer Temperatur von 80° gelassen, bis der Lack getrocknet war.

Die Enden des Manganindrahtes waren an Kupferringen hart angelötet, und letztere waren dann durch Verschraubung und Weichlötung mit den inneren Enden der Kupferbügel verbunden. Ein auf diese Weise hergestellter 1-Ω-Widerstand ist in der Abb. 5 abgebildet.

Die neuen Manganinwiderstände, von denen einige Beispiele — und zwar je drei von den 1-Ω- und 10-Ω-Widerständen — in der Zahlentafel I zusammengestellt sind, entsprechen durchaus den Erwartungen, die man auf sie gesetzt hat. Die Temperaturkoeffizienten sind wesentlich kleiner als nach dem bisherigen, bei 140° C

Abb. 5. Ein nach dem angegebenen Verfahren hergestellter 1-Ω-Manganinwiderstand.

durchgeführten Alterungsverfahren. Der Verlauf der Widerstandstemperaturkurven des 1-Ω-Widerstandes 1 M_1 und des 10-Ω-Widerstandes 10 M_6 ist aus der Abb. 6 zu ersehen. In der Zahlentafel I sind für die einzelnen Widerstände zunächst die Widerstandsänderungen pro Grad α' zwischen 20° und 30° angegeben und außerdem die α- und β-Werte, die sich unter Zugrundelegung der quadratischen Beziehung:

$$W_t = W_{20} \cdot [1 + \alpha(t - 20) + \beta(t - 20)^2]$$

ergeben.

Die ersten Messungen sind bereits mehrere Tage nach der Fertigstellung der Widerstände ausgeführt worden; die weiteren Messungen wurden im allgemeinen zu Beginn eines jeden Monats wiederholt. Die bisherige 6–7monatige Beobachtungszeit läßt bei fast allen Widerständen bereits eine recht zufriedenstellende zeitliche Konstanz der Widerstandswerte erkennen. Die Schwankungen liegen in der Größenordnung einiger

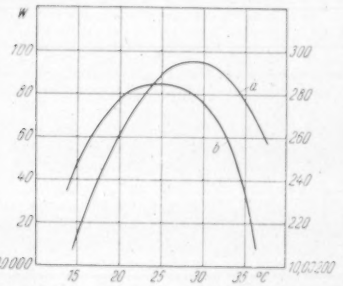


Abb. 6. Kurve a: Widerstandstemperaturkurve des 1-Ω-Widerstandes 1 M_1; Kurve b: Widerstandstemperaturkurve des 10-Ω-Widerstandes 10 M_6.

Zahlentafel I

Widerstandswerte der bei 400° C getemperten Manganwiderstände in ihrer zeitlichen Abhängigkeit

1. 1-Ω-Widerstände

Datum	1 M_1	1 M_8	1 M_9
	$\alpha'_{20-30} = +3{,}4 \cdot 10^{-6}$	$\alpha'_{20-30} = +5{,}5 \cdot 10^{-6}$	$\alpha'_{20-30} = +4{,}5 \cdot 10^{-6}$
	$\alpha = 7{,}8 \cdot 10^{-6}$ $\beta = -0{,}4_0$	$\alpha = 10{,}6 \cdot 10^{-6}$ $\beta = -0{,}5_2$	$\alpha = 8{,}3 \cdot 10^{-6}$ $\beta = -0{,}3_7$
20. VIII. 1937	1,000060	1,000001	1,000278
30. IX. 1937	1,000065	1,000005	1,000283
2. XI. 1937	1,000067	1,000001	1,000284
2. XII. 1937	1,000059	0,999998	1,000280
5. I. 1938	1,000061	0,999998	1,000279
2. II. 1938	1,000062	1,000001	1,000286
4. III. 1938	1,000065	1,000002	1,000279

2. 10 Ω-Widerstände

Datum	10 M_5	10 M_6	10 M_8
	$\alpha'_{20-30} = +1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$\alpha'_{20-30} = -0{,}2 \cdot 10^{-6}$	$\alpha'_{20-30} = 0$
	$\alpha = 6{,}2 \cdot 10^{-6}$ $\beta = -0{,}5_2$	$\alpha = 4{,}0 \cdot 10^{-6}$ $\beta = -0{,}5_8$	$\alpha = 5{,}2 \cdot 10^{-6}$ $\beta = -0{,}6_0$
5. IX. 1937	10,00188	10,00279	10,00040
11. X. 1937	10,00191	10,00287	10,00050
3. XI. 1937	10,00192	10,00290	10,00055
1. XII. 1937	10,00188	10,00287	10,00050
7. I. 1938	10,00189	10,00289	10,00049
4. II. 1938	10,00190	10,00289	10,00052
1. III. 1938	10,00189	10,00290	10,00053

Millionstel, was auch an den in der Zahlentafel I gegebenen Beispielen zu ersehen ist. Bei den Widerständen 10 M_6 und 10 M_8 ist im Laufe des ersten Monats der Beobachtungszeit noch ein kleiner Anstieg des Widerstandes beobachtet worden. Während nach dem bisherigen Alterungsverfahren (bei 140° C) die anfänglichen Widerstandsänderungen sich bis zu etwa einem Jahr (und auch länger) hinziehen und die Größe von einigen Zehntausendsteln bis nahezu einem Promille erreichen, hat die hier durchgeführte Alterung (bei 400° C) in den meisten Fällen eine sofortige Konstanz der Widerstandswerte hervorgerufen. Hieraus dürfte zweifelsohne der Vorzug des neuen Alterungsverfahrens zu erkennen sein. Bei dem durchaus günstigen Verhalten dieser Manganinwiderstände — bereits in der ersten Zeit — ist nicht anzunehmen, daß in künftiger Zeit noch größere Änderungen der Widerstandswerte auftreten; es ist vielmehr zu erwarten, daß die zeitliche Konstanz der so hergestellten Widerstände auch weiterhin erhalten bleibt. Immerhin muß man sich darüber klar sein, daß nach der relativ kurzen Beobachtungszeit ein endgültiges Urteil noch nicht abgegeben werden kann.

4. Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur in dem Bereich von — 200° bis + 300° C

Im Anschluß an die obigen Untersuchungen sind noch weitere Messungen ausgeführt worden, die mit der Verwendung des Manganins als Widerstandswerkstoff selbst nichts zu tun haben, die aber wegen seines sonstigen eigenartigen Verhaltens ein gewisses Interesse besitzen. Es handelt sich um die Feststellung des Verlaufs der Widerstandskurve über ein größeres Temperaturgebiet. Zu diesem Zweck war der auf ein Porzellanrohr gewickelte Manganindraht bei etwa 500° C getempert. Der elektrische Widerstand wurde in dem Temperaturbereich von — 191° bis + 300° C gemessen. Sein Verlauf ist aus der Abb. 7 (Kurve *a*) zu ersehen. Die Widerstandskurve hat bei etwa 30° auch in diesem Falle ein Maximum und fällt nach tiefen Temperaturen zu steiler ab als nach den hohen Temperaturen. Oberhalb 200° C hat sie einen Wendepunkt; die Temperaturkoeffizienten (vgl. Kurve *b* in Abb. 7) erreichen hier also ihren Mindestwert und nehmen mit steigender Temperatur wieder langsam zu. Oberhalb 300° kann die Widerstandskurve nicht weiter verfolgt werden, da durch die dann einsetzende Verdampfung des Mangans aus der Oberfläche des Manganindrahtes bereits der Widerstand sich ändert.

Aus den in der Abb. 7 dargestellten Messungen ergibt sich, daß die Widerstandstemperaturkurve des Manganins einen S-förmigen Verlauf hat. Worauf dieser zurückzuführen ist, kann man nicht angeben. Interessant ist es aber, daß die Widerstandskurve des Chromnickels, das als Widerstandswerkstoff für die höheren Temperaturen Verwendung findet, ebenfalls einen

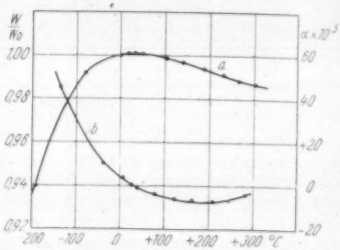


Abb. 7. Der elektrische Widerstand von Manganin (Kurve a) und sein Temperaturkoeffizient (Kurve b) in Abhängigkeit von der Temperatur.

S-förmigen Verlauf hat. Man sieht daraus, daß die beiden nahe verwandten Metalle Chrom und Mangan in metallischer Lösung ein ganz ähnliches elektrisches Verhalten hervorrufen, das vorläufig noch völlig ungeklärt ist, das aber sehr wahrscheinlich mit dem komplizierten Atombau dieser beiden Metalle im Zusammenhang steht.

Zusammenfassung

Um die früheren Meßergebnisse an Manganin durch weitere Versuche zu stützen, wurde zunächst seine Zerreißfestigkeit in Abhängigkeit von der Alterungstemperatur bestimmt. Weiterhin wurde das thermoelektrische Verhalten des Manganins nach verschiedener Alterung untersucht.

Nach Beschreibung der neuen Normalwiderstände, die nach dem angegebenen Alterungsverfahren bei 400° C hergestellt sind, wurden Messungen der zeitlichen Konstanz der Widerstandswerte von 1-Ω- und 10-Ω-Widerständen mitgeteilt, die bereits zufriedenstellende Ergebnisse gezeitigt haben und den Vorzug des neuen Alterungsverfahrens (bei 400°) erkennen lassen. Auch ihre Widerstandstemperaturkoeffizienten sind kleiner als nach dem bisher angewandten Alterungsverfahren (bei 140° C).

Berlin-Charlottenburg, im Februar 1938.

(Eingegangen 7. März 1938)

Zur Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit starker Elektrolyte bis zu hohen Feldstärken [1])

Von H. Falkenhagen und H. Fleischer

Debye und Falkenhagen vermochten theoretisch einen Dispersionseffekt der elektrischen Leitfähigkeit bei starken Elektrolyten vorherzusagen, der später von zahlreichen Autoren experimentell bestätigt werden konnte [2]). Diese Theorie gilt nur, solange das Ohmsche Gesetz erfüllt ist, also im Bereiche schwacher elektrischer Feldstärken; die Leitfähigkeit nimmt danach mit wachsender Frequenz zu. Bei starken Feldern tritt eine neue Erscheinung auf, die zuerst von M. Wien [3]) auf experimentellem Wege gefunden wurde; hiernach wächst die Leitfähigkeit im stationären Fall mit steigender Feldstärke. Dieser normale Wien-Effekt konnte dann von Joos-Blumentritt [4]), Wilson [5]) und Falkenhagen [6]) als Ionenwolkenspannungseffekt theoretisch gedeutet werden. Während die erstgenannten Forscher nur den anfänglichen Verlauf der Wien-Kurve theoretisch erfassen konnten, gelang es zuerst Falkenhagen, die Leitfähigkeitserhöhung bis zu ganz hohen Feldern in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration, der Temperatur, der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und der Ionenwertigkeit in Übereinstimmung mit dem Experiment dem Sinne nach qualitativ richtig wiederzugeben und damit die charakteristischen Züge der Feldabhängigkeit der Leitfähigkeit zu deuten, wenngleich die theoretischen Überlegungen sich aus mathematischen Gründen zunächst auf die Diskussion des Spezialfalles symmetrischer Elektrolyte [7]) mit Ionen gleicher Beweglichkeit beschränken mußten; diese Vereinfachung erwies sich als notwendig, um in einfacher Weise dem Problem theoretisch näher treten zu können. Es gelingt jetzt sogar die theoretische Behandlung der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit starker Elektrolyte bis zu hohen Feldstärken unter derselben vereinfachenden Annahme [1]) wie bei Falkenhagen; dabei treten interessante neuartige charakteristische Merkmale des Verhaltens der elektrischen Leitfähigkeit auf, die zu einer systematischen experimentellen Studie anregen; ein Ergebnis ist z. B. folgendes: Bei verhältnismäßig geringen Feldstärken nimmt die Leitfähigkeit bei der Überlagerung des Frequenzeffektes und des Spannungseffektes sowohl mit der Feldstärke als auch mit der Frequenz zu; indessen ist bei höheren Feldstärken nur noch eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Feldstärke festzustellen, während die Leitfähigkeit mit höherer Frequenz wieder abnimmt [2]). Die Theorie ergibt für die relative Leitfähigkeitsverminderung [3]) $\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda_\infty}$

$$\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{e^2\varkappa^2}{2DkT} \cdot \frac{\text{Reeller Teil von } y^*}{\mu} \,. \qquad (1)$$

Hierin bedeuten e die Ladung eines Ions, $1/\varkappa$ die Dicke der Ionenwolke [4]), D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur; μ ist der elektrischen Feldstärke E (in e. st. Einheiten gemessen) proportional gemäß

$$\mu = \frac{eE}{2kT} \,. \qquad (2)$$

Die Größe Reeller Teil von y^* (im folgenden mit $Re\, y^*$ abgekürzt) ist ein sehr komplizierter und schwer diskutabler mathematischer Ausdruck, den wir hier nicht wiedergeben wollen [5]). M. Wien benutzt bei seinen Messungen eine Größe δ^*, die definiert ist vermöge der Beziehung [6])

$$\delta^* = 1 - \frac{\Delta\Lambda}{(\Delta\Lambda)_{E\to 0}} \,, \qquad (3)$$

wo in $(\Delta\Lambda)_{E\to 0}$ die Leitfähigkeitsverminderung bei der Feldstärke $E = 0$ bedeutet. Die Theorie ergibt für δ^*

$$\delta^* = 1 - \frac{3\varkappa Re\, y^*}{\mu} \,. \qquad (4)$$

Für $\Delta\Lambda$ bzw. δ^* ist also der Realteil von y^* maßgebend, der proportional der bremsenden Kraft auf das Ion ist.

1) Vorgetragen während der Tagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 8. Januar 1938 in Dresden. Die ausführliche Theorie und eingehende Diskussion folgt demnächst in der Dissertation des einen von uns.

2) Alles Nähere siehe in der Monographie von H. Falkenhagen, Elektrolyte, S. Hirzel, Leipzig 1932, und in der überarbeiteten englischen sowie französischen Ausgabe: Electrolytes, Oxford 1934; Électrolytes, Paris 1934.

3) M. Wien, Ann. d. Phys. **83**, 327, 1927; **85**, 795, 1928; (5) **1**, 400, 1929; vgl. auch unter Anmerkung 2.

4) G. Joos und M. Blumentritt, Physik. Zeitschr. **28**, 836, 1927; M. Blumentritt, Ann. d. Phys. **85**, 812, 1928; (5) **1**, 195, 1929.

5) W. S. Wilson, Diss., Yale University New Haven 1936.

6) H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **32**, 353, 1931.

7) Wilson (l. c.) hat die Theorie auf symmetrische Elektrolyte verallgemeinern können.

1) Eventuell ist auch der allgemeine Fall symmetrischer Elektrolyte einer Theorie zugänglich.

2) Vgl. auch Fig. 4 und 5.

3) Λ_∞ bedeutet die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung.

4) Näheres siehe in der Monographie des einen von uns.

5) Näheres siehe in der Dissertation des einen von uns.

6) Vgl. auch Falkenhagen, l. c.

Bevor wir die Größe $Re\,y^*$ bzw. δ^* näher diskutieren, wollen wir die Verhältnisse ein wenig mit Hilfe des Bildes von der Ionenwolke veranschaulichen. Die elektrische Ladungsdichte ist rotationssymmetrisch um die Bewegungsrichtung des zentralen Ions; wir brauchen daher nur einen ebenen Schnitt zu betrachten. In Fig. 1 ist die

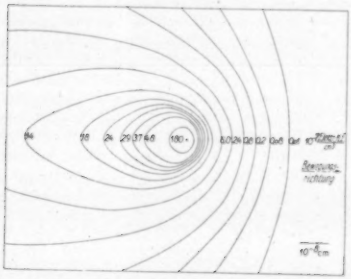


Fig. 1. Rotationssymmetrische elektrische Ladungsdichte um das zentrale Ion als Ortsfunktion.

Ladungsdichte als Ortsfunktion für das Beispiel $D = 78{,}8$; $\gamma = 0{,}0001$; $T = 298{,}2$; $z = 1$; $\omega\,\Theta = 1000$ und $\mu = 10^8$ berechnet[1]). Punkte gleicher Ladungsdichte sind miteinander verbunden; die Zahlen neben den jeweiligen Kurven bedeuten die Elektrizitätsmenge pro cm^3 multipliziert mit 10^7. Die Ionenwolke hat also das Aussehen eines Kometen. Vor dem Ion tritt bei der Bewegung eine Ladungsstauung auf, die sich in der Zusammendrängung der Niveaulinien zeigt; zugleich erkennen wir ein Abfallen der Ladungsdichte nach vorn. Nach hinten dagegen tritt eine Auflockerung der Niveaulinien ein. Die Ladungsdichte fällt damit ganz langsam ab. Die Ionenwolke hat im ganzen gesehen das Aussehen eines Kometen. In dieser Fig. 1 ist nur der Betrag der Ladungsdichte berücksichtigt. Beachtet man die Phase zwischen der Ladungsverteilung und der Feldstärke, so ergibt sich etwa das Bild der Fig. 2. Das Zentralion wandert von links nach rechts. Die innersten Niveaulinien haben nur kleine Phasenunterschiede, also nicht die gleiche Bewegungsphase wie das Zentralion; der Kometenschweif ist also nach links gerichtet. Die äußeren Niveaulinien besitzen aber eine Phase, die 180° und mehr betragen kann; daher ist deren Schweif nach rechts gerichtet. Nachdem wir nun die Kometengestalt der Ionenwolke dargestellt haben, können wir uns den Gang der Relaxationskraft an der Veränderung der Dissymmetrie der Ionenwolke erklären. Die Wolke wird nämlich bei der Bewegung dissymmetrisch (vgl. Fig. 3). Dadurch kommt durch Vergleich mit der Ruhwolke vor dem Ion eine Ladungsanreicherung zustande, die das gleiche Vorzeichen hat wie das Zentralion; hinter dem Ion wirkt die dem Zentralion entgegengesetzte Ladungsanreicherung auch noch hemmend. Die Relaxationskraft wird daher mit steigender Feldstärke größer, da auch die Dissymmetrie größer wird. Die Frequenz verringert bei nicht zu großer Feldstärke zunächst die Dissymmetrie, dadurch wird die bremsende Relaxationskraft wieder geringer; anders liegen die Verhältnisse bei sehr

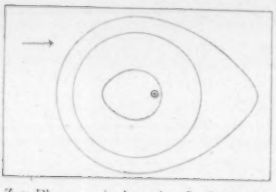


Fig. 2. Zur Phase zwischen der Ladungsverteilung und der Feldstärke um das zentrale Ion.

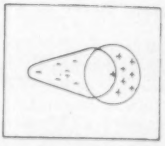


Fig. 3. Dissymmetrische Ladungsverteilung um das zentrale Ion.

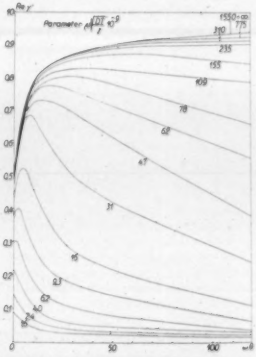


Fig. 4. $Re\,y^*$ in Abhängigkeit von $\omega\Theta$; Parameter ist $\mu \sqrt{\dfrac{D\,T}{\gamma}} \cdot 10^{-9}$.

hohen Feldern; hier tritt anfangs ein Anwachsen der Relaxationskraft mit wachsender Frequenz in Erscheinung, später wieder ein Absinken[1]). Deutlicher wird dies Verhalten an Hand der Fig. 4.

[1]) z bedeutet die Ionenwertigkeit.

[1]) Ausführliche Diskussion siehe in der Dissertation des einen von uns.

Hier ist direkt $Re\,y^*$ in Abhängigkeit von $\omega\,\Theta$ aufgetragen; nach Gleichung (1) ist $Re\,y^*$ bei konstantem Feld direkt proportional der prozentualen Leitfähigkeitsverminderung. Der Parameter der Kurven der Fig. 4 ist

$$\mu\sqrt{\frac{DT}{\gamma}}\cdot 10^{-9},$$

also proportional der Feldstärke. Die Größen D, T und γ sind in den Parameter mit einbezogen, da dann die Kurven unabhängig von diesen

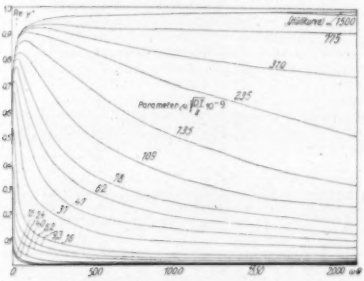


Fig. 5. $Re\,y^*$ in Abhängigkeit von $\omega\,\Theta$; Parameter ist $\mu\sqrt{\frac{DT}{\gamma}}\cdot 10^{-9}$.

Veränderlichen werden. Man erkennt: Bei kleinen Feldstärken nimmt $Re\,y^*$ stetig mit der Frequenz ab; dagegen steigt bei größeren Feldstärken $Re\,y^*$ zunächst mit der Frequenz an und nimmt dann wieder ab. Die Leitfähigkeitsverminderung steigt also im gleichen Sinne erst mit der Frequenz an und nimmt dann wieder ab. Bei ganz großen Feldstärken wird $Re\,y^*$ mit wachsender Frequenz immer größer und nimmt bei $\mu = \infty$ überhaupt nicht mehr ab, auch bei sehr hohen Frequenzen, wie wir noch besonders deutlich in Fig. 5 sehen. In Fig. 5 ist die gleiche Darstellung wie in Fig. 4 gewählt, nur ist der Frequenzbereich bedeutend vergrößert. Weiter erkennt man, daß mit wachsender Feldstärke die hemmende Wirkung stets zunimmt. Ein Beispiel für die Leitfähigkeitsverminderung zeigt Fig. 6. Wien benutzt in seinen Versuchen den Ausdruck

$$\frac{\Lambda_E - \Lambda_{E=0}}{\Lambda_{E=0}}.$$

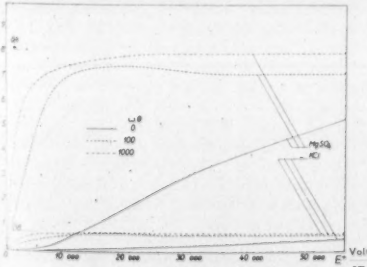


Fig. 6. $\delta^*(\Lambda_{I0}+\Lambda_{II})$ in Abhängigkeit von der Feldstärke $E^*\left(\text{in }\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}\right)$ für $\omega\,\Theta = 0;\ 100;\ 1000$.

In dem Gebiet genügend verdünnter Lösungen, auf die allein die Debyesche Theorie angewandt werden kann, läßt sich die von Wien gemessene Größe in guter Annäherung in der Form ausdrücken:

$$\frac{\Lambda_E - \Lambda_{E=0}}{\Lambda_{E=0}} = \delta^*\,\frac{\Lambda_{E=\infty} - \Lambda_{E=0}}{\Lambda_\infty} = \delta^*\,\frac{\Lambda_\infty - \Lambda_{E=0}}{\Lambda_\infty}. \qquad (5)$$

Nach der Theorie von Onsager ist

$$\Lambda_\infty - \Lambda_{E=0} = \Lambda_{I0} + \Lambda_{II} \qquad (6)$$

berechenbar[1]). Die Größe $\delta^*\,(\Lambda_{I0}+\Lambda_{II})$ wird also gut den Effekt darstellen. Diese Größe ist in Fig. 6 für $MgSO_4$ bzw. KCl für $\gamma = 0{,}0001$, $T = 298{,}2$ und $D = 78{,}8$ in Abhängigkeit von der Feldstärke E (in Volt/cm gemessen) für $\omega\,\Theta = 0$ (stationärer Fall), $\omega\,\Theta = 100$ und $\omega\,\Theta = 1000$ dargestellt. Die Kurven nähern sich alle dem Leitfähigkeitswert bei unendlicher Verdünnung (bei $MgSO_4$ dem Wert 8,4; bei KCl dem Wert 0,8); die Kurve für den stationären Fall schneidet die Frequenzkurven[2]). Hinter diesem Schnittpunkt sind wir dann in einem Gebiet, in dem bei diesen Feldstärken die Frequenz die Leitfähigkeit wieder herabsetzt. Die mit v bezeichneten Punkte sind nach dem Approximationsverfahren von Joos-Blumentritt berechnet; für kleine Feldstärken stimmen diese Punkte gut mit unseren Berechnungen überein, aber bei größeren Feldstärken machen sich die Fehler der Näherungsrechnung bemerkbar.

Um das Verhalten eines Elektrolyten bei gegebener Feldstärke und Frequenz besser übersehen zu können, sind die Werte $Re\,y^*$ in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Man berechnet $\mu\sqrt{\frac{DT}{\gamma}}$ sowie $\omega\,\Theta$, und kann dann den Wert von $Re\,y^*$ aus dieser Tabelle interpolieren. Auf diese Weise ist eine ziemlich allgemeine Diskussion möglich. Bisher existieren

[1]) Wegen der Bedeutung von Λ_{I0} und Λ_{II} vgl. die Monographie von H. Falkenhagen, l. c., § 42.

[2]) In der Arbeit von H. Falkenhagen ist die Ordinate der Fig. 5 ebenfalls $\delta^*(\Lambda_{I0}+\Lambda_{II})$ und nicht δ^*, wie versehentlich angegeben ist.

*Rey**

ρ | $\frac{DT}{\gamma} 10^{-4}$ $\omega\theta$	0	3	10	25	50	75	100	200	400	600	1000	2000
1550	0,50000	0,65337	0,78724	0,86126	0,90975	0,91849	0,92907	0,94883	0,96186	0,96593	0,97496	0,97478
775	0,49988	0,65327	0,78710	0,86086	0,90005	0,91717	0,92122	0,93225	0,91984	0,91304	0,90104	0,90053
310	0,49942	0,65240	0,78618	0,85814	0,89366	0,90709	0,91326	0,91569	0,88835	0,86219	0,80184	0,76771
235	0,49927	0,65253	0,78554	0,85558	0,88211	0,89761	0,89998	0,88516	0,83912	0,78902	0,69814	0,53414
155	0,49804	0,64995	0,78245	0,84750	0,86893	0,87001	0,85283	0,81466	0,71161	0,62562	0,50371	0,32003
100	0,49654	0,64693	0,77707	0,81990	0,82443	0,81899	0,79773	0,70027	0,54128	0,45493	0,34971	0,23764
78	0,49369	0,64125	0,76689	0,80377	0,78029	0,73672	0,69200	0,54984	0,39409	0,31694	0,24946	0,16564
62	0,49094	0,64174	0,75486	0,77148	0,71621	0,65642	0,59966	0,44548	0,30903	0,25413	0,18869	0,13156
47	0,48558	0,62607	0,72655	0,70778	0,63546	0,53012	0,46829	0,32866	0,21441	0,17804	0,14148	0,09750
31	0,47206	0,61763	0,67159	0,55575	0,41592	0,35484	0,28955	0,20829	0,14693	0,11043	0,09181	0,06481
16	0,42753	0,48051	0,45595	0,29683	0,21888	0,17772	0,14653	0,10262	0,07428	0,05876	0,04528	0,03209
9,3	0,36021	0,38877	0,26869	0,17666	0,14333	0,12339	0,08643	0,06105	0,05102	0,04448	0,02802	0,02004
6,2	0,30103	0,24584	0,17359	0,11245	0,09088	0,06619	0,04891	0,04341	0,03512	0,02903	0,01808	0,01202
4,0	0,21949	0,15882	0,10886	0,05709	0,04948	0,04282	0,03563	0,02020	0,01206	0,01156	0,01053	0,00680
2,4	0,14378	0,09143	0,06891	0,03969	0,03158	0,02522	0,02201	0,01101	0,00986	0,00904	0,00837	0,00557
1,6	0,08840	0,07041	0,04317	0,02815	0,02453	0,02178	0,01723	0,00858	0,00744	0,00626	0,00502	0,00387

noch keine geeigneten systematischen Untersuchungen des Zeiteffektes des Spannungseffektes. Die Versuche von M. Bauer[1]) und Michels[2]) sind wenig zu einer Diskussion geeignet, da die benutzten Elektrolyte schon nicht mehr die Prämissen der interionischen Theorie erfüllen, also nicht als starke Elektrolyte angesehen werden können. Wir wollen aber doch einen qualitativen Vergleich zunächst mit den Messungen von Bauer an dem unsymmetrischen Elektrolyten $HgCl_2$ in Azeton anstellen. Für die von Bauer verwandte Feldstärke 17,4 kV erhalten wir für die Relaxationskraft die Kurve der Fig. 7 in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz $\omega \cdot 10^{-5}$. Dieser ist nach unserer Theorie proportional der Ausdruck

$$\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda_\infty}\,{}^0/_0,$$

der ebenfalls in Fig. 7 angegeben ist. Der qualitative Verlauf beider Kurven ist überraschend ähnlich. Quantitativ können wir mit den Messungen zum Grenzeffekt von Bauer vergleichen.

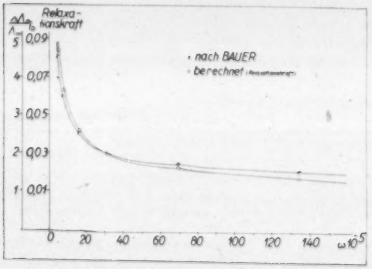


Fig. 7. Relaxationskraft bzw. $\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda_\infty}\,{}^0/_0$ in Abhängigkeit von $\omega \cdot 10^{-5}$.

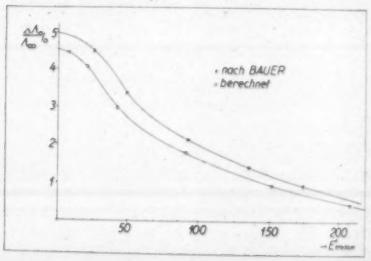


Fig. 8. $\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda_\infty}\,{}^0/_0$ in Abhängigkeit von $E^*\left(\text{in } \frac{\text{kVolt}}{\text{cm}}\right)$.

Bauer führt diese Messungen an KJ in Azeton ($\gamma = 0{,}00012$) aus (vgl. Fig. 8). Wieder stimmt der Verlauf der Bauerschen Kurve mit der von uns berechneten gut überein. Die Abweichung im Anfangsbetrag der prozentualen Leitfähigkeitsverminderung von 10 Proz. ist auch noch als genügende Übereinstimmung anzusehen, da Bauer selbst Fehler von 10–20 Proz. angibt. Überdies spielt noch der Dissoziationsspannungseffekt mit hinein. Wir wollen hier von einer eingehenden Diskussion der Michelsschen Meßergebnisse absehen[1]). Es fehlen hier die Angaben der Konzentration und des Dissoziationsgrades. Wählt man den Dissoziationsgrad für das Beispiel des $LiBr$ in Azeton so, daß die Neigung der

1) M. Bauer, Ann. d. Phys. (5) **6**, 253, 1930.
2) Michels, Diss., Jena; Ann. d. Phys. (5) **22**, 735, 1935.

1) Alles Nähere siehe in der Dissertation von H. Fleischer. Hier ist auch der Einfluß der Temperatur der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, der Ionenwertigkeit usw. auf diesen Effekt eingehend untersucht.

Geraden der Dissoziationsspannungstheorie von Onsager[1]) entspricht (vgl. Fig. 9), so müssen wir diesem Effekt noch den Effekt der Ionenwolke überlagern. Nach Onsagers Theorie ergibt sich für das Beispiel von Michels keine

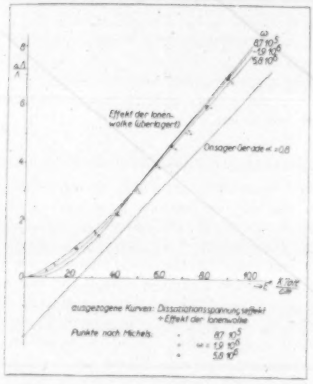


Fig. 9. $\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda}$ in Abhängigkeit von $E^*\left(\text{in } \frac{\text{kVolt}}{\text{cm}}\right)$.

Abhängigkeit von der Stoßzeit. Der in unserer Arbeit behandelte Ionenwolkeneffekt ergibt nun gerade die richtige Abhängigkeit der Michelsschen Kurven von der Stoßzeit. Zudem bestätigen die Michelsschen Kurven experimentell die Verminderung der Leitfähigkeit durch die Frequenz mit wachsender Frequenz im Sinne unserer Theorie bei genügend hohen Feldstärken, was ein bemerkenswertes Ergebnis der Theorie ist (vgl. Fig. 9). Interessant ist es weiter, daß die experimentellen Punkte von Michels innerhalb der Fehlergrenzen auf den theoretischen Kurven gelegen sind. Die Abweichung im Anfangsverlauf der Kurven muß wohl auf die Wirkung der Elektrophorose zurückgeführt werden, die wir in unserer Theorie vernachlässigt haben. Bei größeren Feldstärken darf man die Elektrophorose vernachlässigen.

Eine systematische Untersuchung des Verhaltens der Leitfähigkeit der starken Elektrolyte bei hohen Feldern und Frequenzen nach der Wienschen Stoßmethode wäre im Zusammenhang mit unserer Theorie interessant. Bis jetzt ist hierüber nur sehr wenig bekannt.

Mit der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit ist zugleich eine solche der Dielektrizitätskonstante des starken Elektrolyten verknüpft. Diese Dielektrizitätskonstantenänderung starker Elektrolyte tritt besonders bei der Frequenz Null in Erscheinung und ist feldabhängig. Wie sich dieser Effekt bis zu hohen elektrischen Feldstärken verhält, soll demnächst veröffentlicht werden[1]). Die Elektrophorose spielt übrigens für diesen Effekt keine Rolle.

Auf eine weitere interessante Möglichkeit sei noch hingewiesen. Voraussichtlich dürfte es möglich sein, die Existenz der für die neuere Elektrolyttheorie charakteristischen Ionenwolke sowie deren kugelsymmetrische Gestalt bei schwachen Feldern bzw. kometenartige Form bei hohen Feldstärken mit Hilfe des noch zu verbessernden Elektronenmikroskopes[2]) nachzuweisen. Auch wird dieses für die Struktur der Materie z. B. die der kolloidalen Elektrolyte von Wichtigkeit werden.

1) L. Onsager, Journ. Chem. Phys. **2**, 599, 1934.

1) Vgl. die bald erscheinende Notiz von Falkenhagen und Frölich.

2) Vgl. F. Krause, Naturwiss. **51**, 817–825, 1937; D. Beischer und F. Krause, ebenda **51**, 825–829, 1937.

Dresden, Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 11. Februar 1938)

Der Überschlag in Vakuumröhren bei hohen Spannungen

Von H. Neuert

Vorbemerkungen

Beim Bau von Entladungsröhren für hohe Spannungen, vornehmlich von solchen zur Nachbeschleunigung von Kanalstrahlen, hatte die Erfahrung gezeigt, daß es vorteilhaft ist, die hohe Spannung und in entsprechender Weise die Entladungsröhre in eine Reihe von einzelnen Stufen zu unterteilen. Diese Bauweise gestattete nämlich, den Spannungsabfall einigermaßen gleichmäßig auf die gesamte Entladungsröhre zu verteilen. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Teilspannungen an den einzelnen Stufen nicht größer als 200 kV zu machen. Bei den in der Kernphysik notwendigen hohen Spannungen bedingt dies aber eine beträchtliche Anzahl von Stufen. Um nun die gesamte Entladungsröhre nicht unnötig lang machen zu müssen, schien eine genauere Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Isolatorenlänge und der Überschlagsspannung für die einzelne Stufe, also für einen Spannungsbereich bis etwa 200 kV, unter verschiedenen Bedingungen wünschenswert.

Der Überschlag an der Außenseite des Isolators bei Atmosphärendruck und auch bei höheren

Drucken wurde schon mehrfach untersucht. Es sei in diesem Zusammenhang auf eine von H. Ritz[1]) angegebene Kurve für die „Minimalüberschlagfeldstärke an Isolatoren als Funktion der Isolatorenlänge" hingewiesen, die unter Bedingungen aufgenommen wurde, wie sie auch praktisch beim Bau von Entladungsröhren meistens vorgegeben sind.

Es läßt sich wohl kaum umgehen, daß durch die Metallelektroden zwischen den einzelnen Stufen erhebliche Feldverzerrungen entstehen, die natürlich die Minimalüberschlagsspannungen gegenüber der reinen Luftdurchschlagsspannung (vgl. Bild 3 der genannten Arbeit) erheblich herabsetzen. Die vorhin erwähnte Kurve von Ritz trägt diesem Umstand Rechnung; sie läßt sich zwanglos nach größeren Isolatorenlängen hin extrapolieren. Bei an der unten beschriebenen Apparatur gelegentlich auftretenden Überschlägen an der Außenseite des Isolators konnte ich die von Ritz angegebenen Werte für die Überschlagsspannungen immer gut bestätigt finden.

Durch Erhöhung des Druckes des umgebenden Gases ist es möglich, die Überschlagsspannungen an der Außenseite der Isolatoren ganz erheblich zu erhöhen[2]).

Neben dem Überschlag an der Außenseite machen sich nun bei höheren Spannungen aber auch Überschläge im Inneren der Entladungsröhre störend bemerkbar, um so mehr, als die Elektroden im Innern sich gewöhnlich noch erheblich näher gegenüberstehen. Systematische Messungen der Überschlagsspannung im Innern der hier in Frage stehenden Vakuumröhren scheinen bisher noch nicht vorzuliegen. Zwar bestehen ausführliche Messungen über den Durchschlag in Gasen bei sehr tiefen Drucken[3]); diese können aber nicht zum Vergleich herangezogen werden, da sie unter ganz anderen Entladungsbedingungen, nämlich bei streng homogenen Feldern und sehr kleinen Elektrodenabständen durchgeführt wurden. Es ist auch ohne weiteres verständlich, daß man aus demselben Grunde nicht ganz allgemein die gesuchten Überschlagsspannungen durch Extrapolation aus dem Paschenschen Gesetz ermitteln kann. Die Messungen von Cerwin[4]) vermögen deswegen auch keine Aufschlüsse über das hier zu behandelnde Problem zu liefern.

1) Arch. f. Elektrotechn. **26**, 58, 1932 (Abb. 19.)
2) C. Reher, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 277, 1931.
3) Vgl. z. B. W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchsfeldstärke von Gasen, S. 59, 1923.
4) S. Cerwin, Phys. Rev. **46**, 1054, 1934.

Es wurde deshalb der Überschlag an der Innenseite von Entladungsröhren aus Glas und Porzellan bei einem Gasdruck von 10^{-4}—10^{-5} Torr in einem Spannungsbereich zwischen 100 und 180 kV systematisch untersucht; dabei wurden in erster Linie solche Elektrodenanordnungen verwendet, wie sie bei Kanalstrahlnachbeschleunigungsröhren üblich sind. Mit den gleichen Entladungsröhren wurde schließlich noch die Durchschlagsspannung bei einem Gasdruck von 10^{-4} Torr für einige gebräuchliche Elektrodenformen gemessen.

Versuchsanordnung und Meßergebnisse

Die Messungen wurden durchgeführt an einem glatten Glaszylinder von 20 cm Durchmesser und 1 cm Wandstärke. Die ihn abschließenden Metallplatten wurden — wie alle Metallteile — nur durch Schmirgeln und Abreiben mit Alkohol gesäubert. An der Glaswand waren als Elektroden zwei zu Kreisringen gebogene Kupferrohre von 8 mm Durchmesser leicht verschiebbar angebracht; die Ringe konnten sich, da die Glaszylinder im allgemeinen nicht gleichmäßig kreisrund waren, nicht überall fest an die Glaswand anlegen. Das Hochvakuum lieferte ein Öldiffusionspumpenaggregat. Da der Glaszylinder häufig geöffnet werden mußte, wurden, um Kittarbeit zu sparen, zur Dichtung der Metallplatten Gummiringe aus etwa 5 mm starkem weichem Paragummi verwendet. Obwohl die Glaszylinderenden nicht besonders plan geschliffen waren, konnte ohne besondere Mühe ein gutes Hochvakuum erzielt werden; an einem McLeod-Manometer wurde ein Gasdruck von 1×10^{-5} Torr abgelesen. Die Messungen wurden bei Drucken von 3×10^{-5} bis 1×10^{-4} Torr durchgeführt.

Die Anlage zur Erzeugung der hohen Gleichspannung ist schon früher[1]) beschrieben worden. Die durch Sprühströme verursachten Spannungsschwankungen betrugen höchstens ± 5 kV.

Bei den ersten Versuchen befanden sich immer auf gleicher Höhe mit den Elektroden an der Glaswand Metallplatten, die praktisch den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllten. Das elektrische Feld war also im Rohrinnern homogen, jedoch an den Rändern stark inhomogen. Es zeigte sich, daß der Überschlag wesentlich beeinflußt wurde durch die starke Elektronenemission der Ränder der Metallplatten und der Elektrodenringe und die damit verbundene Aufladung der Glaswand. Bei etwas höherem Gasdruck führte diese Erscheinung leicht zu einer ausgeprägten Gleitentladung längs der Glaswand. Die bei einem Druck von 10^{-4} Torr

1) H. Neuert, Physik. Zeitschr. **36**, 629, 1935.

gefundenen Werte für die Überschlagsspannungen als Funktion des Plattenabstands zeigt die Fig. 1.

In den Figuren sind immer diejenigen Spannungen aufgetragen, bei denen ein wirklicher Spannungsdurchbruch erfolgte. Überschläge un-

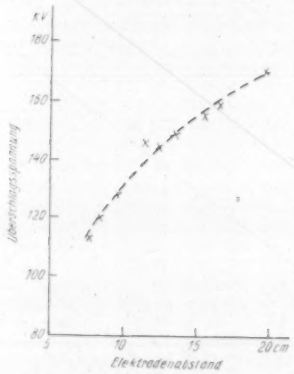


Fig. 1. Minimalüberschlagsspannungen im Innern von hochevakuierten Glaszylindern als Funktion des Abstands der Elektroden an der Glaswand. (Gasdruck 10^{-4} Torr.).

terhalb der angegebenen Werte fanden nur gelegentlich statt. So wurden beispielsweise für den Meßpunkt (12 cm, 147 kV) in Fig. 3 folgende Werte beobachtet: 150, 140, 123, 146, 148, 153, 150, 146, 148, 152 kV. Als „mittlerer" Wert wurde 147 kV angenommen. Man ersieht aus diesen Zahlen, inwieweit die Überschlagsspannungen reproduzierbar sind.

Die Elektrodenanordnung wurde dann so gewählt, wie sie bei Kanalstrahlrohren oft angewandt wird. Sie ist in Fig. 2 dargestellt. In der Mitte der Entladungsröhre stehen sich 2 Metallrohre von 40 mm Durchmesser mit Mes-

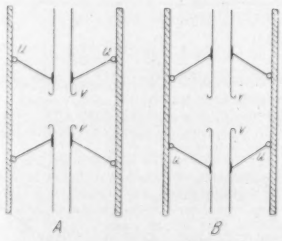


Fig. 2. Anordnung der Elektroden.

singwulsten (V) von 7,5 mm Krümmungsradius an den Enden auf wenige Zentimeter gegenüber.

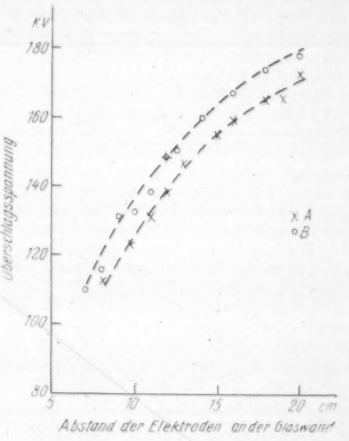


Fig. 3. Minimalüberschlagsspannungen bei den in Fig. 2 dargestellten Elektrodenanordnungen.

Der Abstand der beiden Rohrenden konnte nach Belieben eingestellt werden. An der Glaswand lagen die schon oben erwähnten Kupferringe (U) an, deren Abstand während der Messungen ohne Öffnen des Glaszylinders geändert werden konnte. Es wurden getrennte Messungen durchgeführt mit verschiedener Halterung der an der Glaswand anliegenden Ringe U (s. auch Fig. 2).

Auch bei diesen Messungen wurde gelegentlich eine starke Elektronenemission der Elektrodenringe beobachtet; da solche Sprühzentren auch nicht durch längeres Unterbrechen der Messungen bei dauerndem Pumpen verschwanden, mußte zu ihrer Beseitigung der Glaszylinder geöffnet, die Metallteile geschmirgelt und die Glaswand mit Alkohol angerieben werden.

Die für die verschiedenen Elektrodenanordnungen erhaltenen Werte für die Minimalüberschlagsspannungen sind in der Fig. 3 zusammengestellt. Die günstigsten Werte erhält man offensichtlich für die Elektrodenanordnung B. Man kann wohl annehmen, daß die Abweichungen der Kurven voneinander auf eine Verschiedenheit des Feldlinienverlaufs zurückzuführen sind. Für den starken Einfluß der Aufladung der Glaswand spricht auch die Beobachtung, daß für sehr große Abstände der Elektroden (U) an der Glaswand, aber verhältnismäßig kleine

Wulstabstände (V) Überschläge häufig von irgendeiner Stelle der Glaswand nach der Gegenelektrode erfolgten. Es ist demnach empfehlenswert, die Elektroden in Kanalstrahlnachbeschleunigungsrohren so zu gestalten, daß möglichst wenige Ladungsträger auf die Wand der Entladungsröhre auftreffen können.

Um Wandladungen zu beseitigen und gleichzeitig einen linearen Spannungsabfall längs des Isolators zu erzwingen, wurde auf die Innenwand des Glaszylinders eine schwach leitende Schicht aus Wasserglas und Graphit in Spiralen von etwa 3 cm Steighöhe und einer Breite von 5–6 mm aufgetragen. Der Widerstand dieser Schicht zwischen den Elektroden U betrug etwa 10^{10} Ohm. Es war auffallend, daß nunmehr die sonst so häufig auftretenden Gleitentladungen

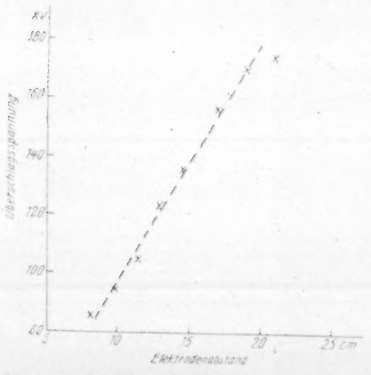


Fig. 4. Minimalüberschlagsspannungen, wenn auf der Innenseite der Entladungsröhre ein hochohmiger Widerstand aufgetragen ist.

längs der Glaswand in allen Spannungsbereichen verschwunden waren; trotzdem erfolgte der Spannungsdurchbruch oft nicht zwischen den Metallelektroden an der Glaswand, sondern zwischen näher beieinander liegenden Stellen der Widerstandsspirale. Die erhaltenen Überschlagsspannungen zeigt die Fig. 4. Die Meßpunkte liegen ungefähr auf einer Geraden durch den Nullpunkt.

Da man vielleicht hätte annehmen können, daß die Länge des Isolationsweges entlang der Oberfläche maßgebend ist für die Höhe der Überschlagsspannung, daß man also durch besondere Gestaltung der Entladungsröhre die Überschlagsfeldstärke gegenüber glatten Zylindern erhöhen könnte, wurden Messungen angestellt an einem Porzellanzylinder, dessen Wandung innen und außen gerippt und glasiert war[1]). Die Messungen lieferten aber genau dieselben Werte für die Überschlagsspannungen wie für glatte Isolatorenwände[2]). Eine Vergrößerung des Überschlagsweges durch besondere Gestaltung des Isolators bringt also keine Erhöhung der Überschlagsspannung mit sich, weder im Innern der Entladungsröhre bei niedrigen Drucken, noch an der Außenwand bei Atmosphärendruck, wie schon von Ritz[3]) gezeigt wurde.

Um einen ungefähren Überblick über die noch zulässigen Minimalabstände der Elektroden V in Fig. 2 zu erhalten, wurden die Durchschlags-

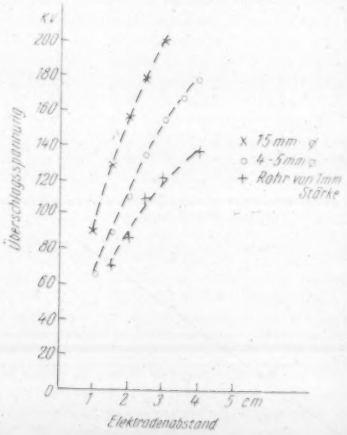


Fig. 5. Durchschlagsspannung für wulstförmige Elektroden verschiedener Krümmung als Funktion ihres Abstandes. (Gasdruck 10^{-4} Torr.)

spannungen für Metallwulste von verschiedener Krümmung bei einem Druck von 10^{-4} Torr gemessen. Die Elektroden wurden vor jeder Messung neu geschmirgelt. Die gut reproduzierbaren Durchschlagsspannungen sind in Fig. 5 zusammengestellt.

---

1) Für die Sonderanfertigung und Überlassung des Porzellanzylinders möchte ich Herrn Oberingenieur Handrek und der Firma Hescho-Isolatoren-Fabrik Hermsdorf auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

2) Herb, Parkinson und Kerst (Phys. Rev. **51**, 80, 1937) geben an, daß man an eine stark gerippte Entladungsröhre aus Porzellan von 0,5 cm Länge eine Spannung von maximal 100 kV anlegen könne; dies ist mit den obigen Meßergebnissen durchaus vereinbar.

3) H. Ritz, a. a. O.

Zusammenfassung

Zur Untersuchung des Überschlags im Innern von hochevakuierten Entladungsröhren wurden Messungen an glatten Glaszylindern bei einem Gasdruck von 3×10^{-5} bis 1×10^{-4} Torr im Spannungsbereich zwischen 100 und 180 kV (Gleichspannung) durchgeführt. Dabei wurden in erster Linie solche Elektrodenanordnungen verwendet, wie sie bei Kanalstrahlnachbeschleunigungsrohren häufig benutzt werden. Die Überschlagsspannung steigt infolge von Aufladungen der Glaswand langsamer als proportional dem Elektrodenabstand an (von 100 kV bei etwa 6 cm auf 180 kV bei etwa 20–22 cm Abstand der Elektroden an der Glaswand).

Versuche mit einem gerippten Porzellanzylinder führen zu dem Ergebnis, daß man durch Vergrößerung des Isolationsweges längs der Wand des Isolators keine Erhöhung der Überschlagsspannung erzielen kann.

Durch einen auf der Innenseite der Entladungsröhre aufgetragenen hochohmigen Widerstand konnte der Einfluß der Wandladung beseitigt werden; die Überschlagsspannungen stiegen nun proportional dem Elektrodenabstand an.

Schließlich wurden noch die Durchschlagsspannungen für wulstförmige Elektroden von verschiedener Krümmung bei einem Druck von 10^{-4} Torr gemessen.

Herrn Prof. Dr. F. Kirchner verdanke ich die Anregung zu dieser Untersuchung und viele Ratschläge.

Köln, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 21. Februar 1938)

Über die radiale Inhomogenität der Strahlungsemission in der kontrahierten Quecksilberbogensäule

Von E. Fischer und H. König

I. Einleitung

Bei Messungen der spektralen Energieverteilung an einer *Hg*-Hochdrucklampe hatte der eine von uns[1]) darauf hingewiesen, daß man für eine richtige Erfassung der spektralen Ausbeuten berücksichtigen muß, daß die Leuchtdichte in der kontrahierten Säule für die verschiedenen Spektrallinien verschieden schnell abnimmt in radialer Richtung von der Mitte nach der Wand des zylindrischen Entladungsrohres. Das besondere Interesse, das der Zusammenhang zwischen der radialen Inhomogenität der Emission und den Anregungsbedingungen der Linien beansprucht, veranlaßte uns zu einer genaueren Untersuchung. Die bekannte Tatsache, daß bei einem Gemisch von Neon ($V_{anr.} = 16{,}6$ Volt, $V_{ion.} = 21{,}5$ Volt) und Quecksilber ($V_{anr.} = 4{,}8$ Volt, $V_{ion.} = 10{,}4$ Volt) die Säule aus einem roten Neonkern und einem bläulichen Quecksilbermantel besteht (allerdings nur bei niedrigen Drucken), läßt wohl eine qualitative Regel erkennen, daß der radiale Intensitätsabfall um so langsamer vor sich geht, je kleiner die Anregungsenergien der Linien sind. Nun liegen beim *Ne-Hg*-Gemisch besondere und komplizierte Verhältnisse vor[1]), die allgemeine Schlüsse auf die eingeschnürte *Hg*-Entladung nicht erlauben. Untersuchungen an der kontrahierten Säule einer (praktisch) einheitlichen Gasentladung sind bisher kaum bzw. nicht mit genügender Genauigkeit vorgenommen worden, um quantitative Feststellungen über die Leuchtdichteverteilung für die verschiedenen Serienglieder zu erhalten. In einer Arbeit von G. Zwiebler[2]), die allerdings die Messung der Druckabhängigkeit der Einschnürung zum Ziel hatte, wurde bei *Ne* und *He* keine Abhängigkeit von der Frequenz gefunden und W. Elenbaas[3]) hat die Einschnürung nur für die gelbe *Hg*-Strahlung bestimmt; nur eine ältere Untersuchung von A. Hörnle[4]) ergibt einige Ergebnisse in der genannten Richtung.

Wir haben daher eine möglichst genaue Messung am Quecksilberhochdruckbogen vorgenommen, und zwar im ultravioletten Teil des Spektrums, das eine Anzahl intensiver Linien verschiedener Anregungsniveaus enthält. Es ließ sich dabei, wie im folgenden ausgeführt wird, die Abhängigkeit der Einschnürung von der Anregungsenergie sehr sicher festlegen, und außerdem wurde dabei eine besondere Erscheinung bei der kontinuierlichen Quecksilberstrahlung aufgefunden.

II. Experimentelles

Für die Untersuchung stand uns die *Hg*-Normallampe von H. Krefft, F. Rössler und A. Rüttenauer[5]) zur Verfügung, die ein zylindrisches Entladungsrohr aus Quarz von etwa

1) E. Fischer, Zeitschr. f. techn. Phys. **18**, 336, 1937.

1) K. Siebertz, Ann. d. Phys. (5) **27**, 421, 1936.
2) Ann. d. Phys. (4) **86**, 241, 1928.
3) Physica I, 673, 1934.
4) Jahrb. d. Radioakt. **18**, 207, 1921.
5) Zeitschr. f. techn. Phys. **18**, 20, 1937; dort nähere Beschreibung der Lampe.

50 mm wirksamer Länge und 18 mm innerem Durchmesser besitzt und im Betrieb einen Druck von 1,5 Atm. hat. Wegen ihrer definierten Strahlungseigenschaften erschien sie für die Messung als besonders geeignet, abgesehen davon, daß auch im Hinblick auf ihren Verwendungszweck die Feststellung der radialen Inhomogenität wichtig ist.

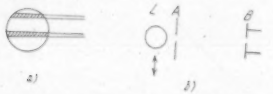


Fig. 1. a) Ausblendung der Lichtbündel in der zylindrischen Säule; b) Skizze der Anordnung (vgl. Text).

An der zylindrischen, senkrecht brennenden Bogensäule ließ sich die radiale Intensitätsverteilung nur so erfassen, daß man enge parallele Bündel mit verschiedenen Abständen von der Achse ausblendete, wie es Fig. 1a zeigt, also die Leuchtdichteverteilung bei horizontaler flächenhafter Aufsicht auf den Brenner ermittelte. Dazu wurde die Lampe L (Fig. 1b) durch einen Schlitten mit Feineinstellung auf 1/100 mm vor einem senkrechten Spalt A in Richtung des Pfeiles verschiebbar angeordnet. In den Eintrittsspalt B des Monochromators fiel dann jeweils nur ein enges Bündel der oben bezeichneten Art. A und B waren 0,2 bzw. 0,3 mm breit, der Abstand der Lampe von A betrug 8 mm, die Entfernung zwischen A und B 60 mm; das Bündel hatte also im Brenner eine Breite von maximal 0,3 mm, das ergab für den Durchmesser des Entladungsrohres von etwa 18 mm eine genügende Auflösung und selbst für die schwachen Linien genügende Intensität. Nach Einstellen des Quarzdoppelmonochromators (C. Zeiss, Öffnung 1:3,5) auf eine bestimmte Wellenlänge wurde die Intensität am Austrittsspalt (mit Photozelle und Elektrometer) für verschiedene Stellungen der Lampe gemessen und damit die Leuchtdichteverteilung gewonnen.

III. Ergebnisse

a) Man erhielt für verschiedene Wellenlängen einen verschieden raschen Abfall der Leuchtdichte vom Maximum in der Mitte des Brenners zum Rand hin. In Fig. 2 stellt I die schmalste der gemessenen Verteilungskurven (für $\lambda = 2699$ Å) und II die breiteste (für die Resonanzlinie $\lambda = 2537$ Å) dar (das Intensitätsmaximum stets gleich 100 gesetzt), zwischen denen die übrigen gemessenen Kurven, die alle dieselbe Form haben, eingebettet liegen. (Es ist stets nur eine Hälfte der gemessenen Kurve gezeichnet, da dieselben vollkommen symmetrisch waren.) Um die Ergebnisse für die verschiedenen Linien zu vergleichen, sei ein „Halbwertsdurchmesser d" eingeführt, d. h. der Abstand derjenigen Punkte der symmetrischen Verteilungskurve, bei denen

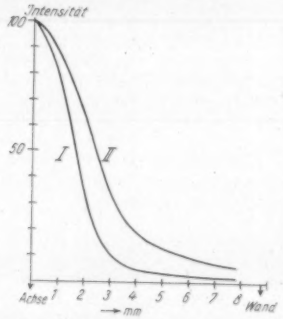


Fig. 2. Leuchtdichteverteilung über den Durchmesser der Hg-Bogensäule ($p = 1,5$ atm): I für $\lambda = 2699$ Å, II für $\lambda = 2537$ Å; Kurven für die übrigen Linien im Ultraviolett zwischen I und II.

die Leuchtdichte 50 Proz. des Maximums beträgt. Die Messungen lassen sich dann übersichtlich in der folgenden Tabelle zusammenfassen, in welcher zugleich die Anregungsenergien für die einzelnen Frequenzen angegeben sind.

„Halbwertsdurchmesser" der kontrahierten Hg-Bogensäule für verschiedene Frequenzen

λ Å	Termbezeichnung	Anregungsenergie Volt	Halbwertsdurchmesser d in mm
2537 *	$6\,^1S_0 - 6\,^3P_1$	4,9	4,87
2967	$6\,^3P_1 - 6\,^3D_1$	8,8	3,68
3126/32	$6\,^3P_1 - 6\,^{1,3,3}D_{1,0,2}$	8,8	3,71
2652/53	$6\,^3P_1 - 7\,^{1,3,3}D_{1,0,2}$	9,4	3,44
2483	$6\,^3P_1 - 8\,^3D_2$	9,8	3,38
3650/62	$6\,^3P_2 - 6\,^{1,3,3}D_{2,2,3}$	8,8	3,75
3022/26	$6\,^3P_2 - 7\,^{1,3,3}D_{2,2,3}$	9,4	3,45
2804	$6\,^3P_2 - 8\,^3D_3$	9,7	3,39
2699	$6\,^3P_2 - 9\,^3D_3$	10,0	3,38
4047	$6\,^3P_0 - 7\,^3S_1$	7,7	4,37
4358	$6\,^3P_1 - 7\,^3S_1$	7,7	4,43
2894	$6\,^3P_1 - 8\,^3S_1$	9,1	3,72
	Ionisierungsenergie	10,4	

Man bemerkt, daß die d-Werte eine einfache Funktion der Anregungsenergie der Linien sind, derart, daß sie mit steigender Energie kleiner werden. (Ein Einfluß der unteren Niveaus ist nicht erkennbar.) Die Resonanzlinie $\lambda = 2537$ Å

zeigt entsprechend ihrem tiefen Anregungsniveau eine besonders breite Verteilungskurve. Für die höheren Glieder der Serien werden die Kurven schmäler, und entsprechend dem Aneinanderrücken der höheren Niveaus (gegen die Ionisierungsenergie von 10,4 Volt) scheint der d-Wert einem Grenzwert ($d \sim 3{,}36$ mm) zuzustreben.

Die gemessene Abhängigkeit des Intensitätsabfalls von der Anregungsenergie ist auf Grund der bisherigen theoretischen Anschauungen[1]) über die kontrahierte Säule verständlich, die einen Abfall der Temperatur und entsprechend eine Zunahme der Hg-Dampfdichte in radialer Richtung von der Achse nach der Wand annehmen. Denn durch den Abfall der Elektronenkonzentration und der mittleren Elektronengeschwindigkeiten muß der Abfall der Strahlungsintensität (etwa in Form eines $e^{-\frac{eV}{kT}}$-Gesetzes) stärker sein für die höheren Anregungsniveaus als für die niedrigen. Allerdings ist bei dieser Beschreibung die Selbstabsorption der Linien im Entladungsrohr nicht berücksichtigt. Man kann aus den Kurven der Fig. 2 zunächst unter Vernachlässigung der Reabsorption als Ausgangspunkt für die theoretische Diskussion[2]) eine Verteilungskurve $J(r)$ für den Säulenquerschnitt berechnen (r = Abstand von der Achse); unter Hinzunahme von zuverlässigen Daten über die Reabsorption können dann die genauen Messungen von $J(r)$ an Linien verschiedener Anregungsenergien für eine quantitative Erfassung der Verhältnisse in der kontrahierten Säule (Temperaturverteilung) von großem Wert sein. Die Tatsache, daß die gemessene Verteilung nur von dem oberen Anregungsniveau abhängt, während die Reabsorption ja durch die Besetzung der unteren Niveaus gegeben ist und für die auf 6^3P_1 endigenden Linien einerseits und die auf $6^3P_{0\text{-}2}$ endigenden andererseits starke Unterschiede zeigt[3]), läßt sogar vermuten, daß die Reabsorption die Übersicht weniger stört, als man zunächst annimmt.

Die früheren[4]) mehr qualitativen Ausführungen über den Einfluß der spektralen Inhomogenität der Säule auf Messungen der spektralen Energieverteilung seien noch durch einige Angaben ergänzt: Der Fehler, den man begeht, wenn man bei der spektralen Intensitätsmessung nur den mittleren Teil der Säule benutzt, anstatt die physikalisch allein richtig definierte Summierung über die ganze Säule vorzunehmen, beträgt für das Intensitätsverhältnis der Resonanzlinie $\lambda = 2537$ Å zu einer Linie hoher Anregungsenergie (z. B. $\lambda = 2699$ Å) maximal etwa 40 Proz., für das Verhältnis von $\lambda = 4358$ Å zu $\lambda = 3650{,}62$ Å etwa 20 Proz., wie man durch Vergleich der Flächeninhalte unter den Kurven der Fig. 2 leicht abschätzen kann. (Bei Intensitätsangaben über das Kontinuum würden bei Nichtberücksichtigung der radialen Verteilung [s. unten] sich noch weit größere Fehler ergeben.) Es erklären sich auf diese Weise Diskrepanzen bei spektralen Intensitätsmessungen am Hg-Hochdruckbogen, da die radiale Inhomogenität nicht beachtet worden ist, und insbesondere dürften auch Untersuchungen der Druckabhängigkeit der spektralen Ausbeuten mit Ungenauigkeiten behaftet sein.

b) Ein zunächst unerwartetes Ergebnis lieferte im Gegensatz zu den Hg-Linien eine Untersuchung der radialen Verteilung für die kontinuierliche Strahlung der Hg-Hochdrucksäule. Kurve I der Fig. 3 gibt die Verteilung für das Kontinuum zwischen 3130 und 3650 Å wieder (gemessen bei $\lambda = 3240$ Å), die in derselben Weise

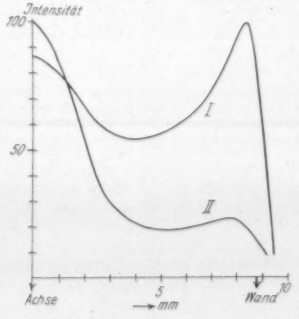


Fig. 3. Leuchtdichteverteilung für die kontinuierliche Strahlung des Hg-Bogens: I für das Kontinuum bei $\lambda = 3300$ Å, II zwischen $\lambda = 2804$ und 2894 Å.

wie diejenigen der Fig. 2 aufgenommen wurde. Sie zeigt, daß die kontinuierliche Strahlung, die vom Hg_2-Molekül herrührt, hauptsächlich in unmittelbarer Nähe der Rohrwand emittiert wird[1]). Eine Messung im Kontinuum zwischen 2804 und 2894 Å zeigte ein ähnliches, doch weniger ausgeprägtes Verhalten (Kurve II der Fig. 3).

1) R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **33**, 313, 1932; W. Elenbaas, Physica I, 211, und 673, 1934.
2) W. Elenbaas, l. c.
3) W. Fabrikant und F. Butaewa, Sow. Phys. 9, 383, 1936.
4) E. Fischer, l. c.

1) Bei der Messung der Intensitätsverteilung in der Nähe der Rohrwand spielen zwar geometrische Faktoren (Reflexion usw.) eine Rolle, doch ergeben diese keine wesentlich störenden Einflüsse.

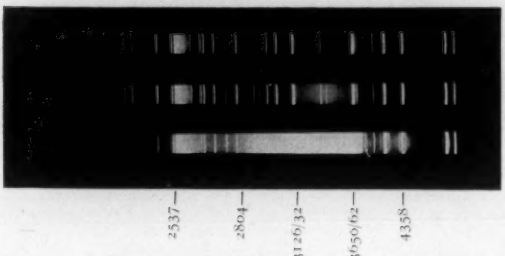


Fig. 4. Spektralaufnahme des *Hg*-Hochdruckbogens: a) Vom ganzen Bogen, b) von den Randpartien, c) vom mittleren Teil.

Den Befund[1]) kann man auf Grund der thermischen Bogentheorie wie folgt deuten: Für die Ausstrahlung des Kontinuums bei 3300 Å, das von Hg_2-Molekülen im $1^1S + 2^3P_1$-Zustand herrührt (Übergang nach $1^1S + 1^1S$), ist neben der Anregung durch die kinetische Energie der Elektronen erforderlich eine genügend hohe *Hg*-Dampfdichte und zugleich niedrige Temperatur, damit nicht zu rasche Rückdissoziation der gebildeten angeregten Moleküle eintritt. Die Emission wird nun bei Annäherung an die Rohrwand einerseits durch die hohe *Hg*-Dampfdichte und niedrige Temperatur in stark ansteigendem Maße begünstigt, während andererseits die mittlere Elektronengeschwindigkeit von der Mitte nach der Wand stetig abfällt; durch das Zusammenwirken beider Faktoren erhält man also je ein Maximum der Leuchtdichte an der Wand und in der Mitte des Entladungsrohres. Im Falle des Kontinuums bei $\lambda = 3300$ Å tritt der Einfluß der Elektronengeschwindigkeiten wegen der niedrigen Anregungsenergie etwas zurück, so daß das Maximum in der Mitte kleiner ist als das an der Wand. (Für eine rein geometrische Erklärung durch die Art der Ausblendung nach Fig. 1a ist das Maximum in der Mitte nicht breit genug. Nur eine Überlagerung einer Verteilung nach Fig. 2 durch Streulicht von den gegenüber dem Kontinuum intensiven benachbarten Linien wäre noch möglich. Ein teilweiser Einfluß dieser Art ist bei der Kurve II der Fig. 3 sogar wahrscheinlich. Doch ist wegen der höheren Anregungsenergie dieses Kontinuums auch zu erwarten, daß das Maximum an der Wand weniger ausgeprägt ist.) Ob weiterhin bei der Bildung des angeregten Hg_2-Moleküls noch eine besondere (katalytische) Wirkung der Wand hinzukommt, ähnlich den Erscheinungen bei der Wasserstoffentladung[1]), sei dahingestellt. Außerdem sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß bei Entladungen in Edelgas-Molekülgasgemischen eine radiale Entmischung[2]) bekannt ist in dem Sinne, daß das Molekülgas sich vorwiegend an der Wand des Entladungsrohres ansammelt.

Die abweichende Intensitätsverteilung bei der kontinuierlichen Strahlung kann man auffällig an der Gegenüberstellung von Spektralaufnahmen demonstrieren (Fig. 4). Die erste (a) wird in üblicher Weise hergestellt; bei der zweiten wird der mittlere Teil des Quecksilberbrenners durch einen etwa 10 mm breiten Schirm abgedeckt, so daß fast nur die Randpartien erfaßt werden, und die Belichtungszeit wird so gewählt, daß die Intensität der Linien etwa ebenso groß ist wie auf dem ersten Bild. Bei der zweiten Aufnahme (b) tritt dann der kontinuierliche Untergrund besonders stark hervor, so daß die intensiven Linien z. T. vollständig überdeckt werden. Andererseits kann man durch Abdecken der Ränder den schwachen Untergrund gegenüber (a) noch weiter herabdrücken (Aufnahme c).

Dem Direktor des Instituts für Strahlenforschung der Universität Berlin, Herrn Prof. Dr. W. Friedrich, sind wir zu besonderem Dank verpflichtet für sein großes förderndes Interesse, das die Durchführung der Versuche in seinem Institut im Anschluß an frühere Untersuchungen ermöglichte zu einer Zeit, da der eine von uns (E. F.) bereits an anderer Stelle (Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik) tätig war.

1) Die eigentümliche radiale Intensitätsverteilung für die kontinuierliche Quecksilberstrahlung ist gleichzeitig mit uns von Herrn Dr. Rößler (Osram-Studiengesellschaft) gefunden worden. Die Untersuchung von Herrn Rößler erscheint ungefähr zu gleicher Zeit in der Zeitschrift für technische Physik.

1) R. W. Wood, Phil. Mag. **42**, 729, 1921; **44**, 538, 1922; Proc. Roy. Soc. **102**, 1, 1922; R. Seeliger, Zeitschr. f. Phys. **15**, 27, 1923.
2) R. Seeliger und H. Wulfhekel, Physik. Zeitschr. **34**, 57, 1933.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität.

(*Eingegangen 14. Februar 1938*)

Thermodynamische und kinetische Betrachtungen über das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen

Von Karl Fredenhagen

In einer unter obigem Titel in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit[1]) befaßt sich K. F. Herzfeld mit den von mir über das gleiche Thema erschienenen Arbeiten[2]). Er behauptet, daß meine Ansichten der Planckschen Thermodynamik widersprächen und versucht den Nachweis zu führen, daß meine Überlegungen teilweise auf Trugschlüssen beruhten. In einer Anmerkung weist er darauf hin, daß seine Arbeit ihren Ursprung einer Anregung von Herrn A. Eucken (Göttingen) verdanke, und daß er ihm für zahlreiche Verbesserungsvorschläge zu großem Dank verpflichtet sei. Zu diesen Ausführungen möchte ich im folgenden Stellung nehmen.

I. Das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigungen

Meine Arbeiten über die Theorie der Lösungen beginnen mit der Feststellung, daß van't Hoff bei seinem Versuch, bei Gasen ein Analogon zum osmotischen Druck zu schaffen, ein Irrtum unterlaufen ist, und daß bei dem von ihm vorgenommenen Vermischungsvorgang der Gase weder eine Druckerniedrigung noch ein osmotischer Druck resultiert. K. F. Herzfeld nimmt hierzu auf S. 63 seiner Arbeit unter der Überschrift „Besprechung der Fredenhagenschen Arbeiten" mit folgenden Ausführungen Stellung:

> „Der wesentlichste Punkt, den Fredenhagen übersieht, ist die Notwendigkeit des Vergleiches der Lösung mit dem reinen Lösungsmittel bei gleichem äußerem Druck. Tut man das, dann stimmt auch das von ihm erwähnte van't Hoffsche Gasbeispiel genau. Wenn man ein Gefäß mit H_2 unter dem Druck P hat und setzt Stickstoff vom Druck Π zu, dann muß man, um die Analogie mit der Lösung zu haben, das Gefäß mit einem Stempel versehen, der den Gesamtdruck gleich P hält. Nach dem Zusatz von Stickstoff mit kinetischem Partialdruck Π hat daher der Wasserstoff den Partialdruck $P - \Pi$, und wenn eine semipermeable Wand Verbindung mit reinem H_2 vom Gesamtdruck P gestattet, wird dieser eindringen, genau entsprechend dem Lösungsfall."

Um zu entscheiden, ob Herr Herzfeld mit seiner Kritik recht hat, braucht man nur nachzusehen, ob van't Hoff die Vermischung der beiden Gase, wie Herzfeld anzunehmen scheint, wirklich bei konstantem Druck oder gemäß den von mir gegebenen Darstellungen[1]) so vornimmt, daß der nach der Vermischung entstehende Enddruck gleich der Summe der Teildrucke der unvermischten Gase ist. Van't Hoff[2]) denkt sich eine mit Stickstoff gefüllte Zelle, deren Wand für Wasserstoff durchlässig ist, und fährt dann fort:

> „Bringen wir diese Zelle, auf deren Wand der Stickstoff also einen Druck p ausübt, in eine Wasserstoffatmosphäre, so tritt Wasserstoff ein, bis dessen Druck innerhalb und außerhalb der Zelle gleich ist. Es kommt jetzt also der Druck p als Überdruck zur Geltung, und diesen Überdruck, wiewohl er durch Eindringen von Wasserstoff veranlaßt wird, kann man doch mit vollem Recht dem Stickstoff zuschreiben, da der schließlich beiderseits bestehende Wasserstoffdruck derselbe ist."

Diese von van't Hoff gegebene Formulierung der Bedingungen, unter denen die Vermischung der Gase erfolgen soll, ist so vollkommen eindeutig, daß sich die von Herrn Herzfeld gegebene Kritik kaum anders erklären läßt, als daß er es unterlassen hat, die van't Hoffsche Arbeit selbst nachzulesen. Er hätte alsdann den einleitenden Satz seiner Kritik in folgender Weise formulieren müssen: „Der wesentlichste Punkt, den van't Hoff übersieht und auf den Fredenhagen hingewiesen hat . . ." Auf jeden Fall kann ich feststellen, daß die Herzfeldschen Ausführungen keine Widerlegung, sondern im Gegenteil eine vollständige Bestätigung der von mir vertretenen Ansicht erbringen: „Wenn zu einem als Lösungsmittel dienenden Stoff ein zweiter so hinzugefügt wird, daß weder das von dem als Lösungsmittel dienenden Stoff eingenommene Volumen verändert wird, noch daß Energieänderungen eintreten, so kann unter keinen Umständen eine Dampfdruckänderung des als Lösungsmittel dienenden Stoffes eintreten."

Bei Gasen läßt sich dieser Fall ohne weiteres realisieren. Auf die Frage, ob dies auch bei flüssigen Systemen möglich ist, bin ich a. a. O. eingegangen[3]).

1) K. F. Herzfeld, Physik. Zeitschr. **38**, 58, 1937.
2) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. Phys. **87**, 62, 1933; **88**, 806, 1934; Physik. Zeitschr. **36**, 194, 321 u. 566, 1935; Zeitschr. f. Naturwiss. **1**, 278, 1935; Ann. Chem. **523**, 30, 1936; Zeitsch. f. Elektrochem. **43**, 28, 1937.

1) K. Fredenhagen, Physik. Zeitschr. **36**, 198, 1935 oder Zeitschr. f. Naturwiss. **1**, 278, 1935; an beiden Stellen ist ausführlich zitiert, wie van't Hoff den Vermischungsvorgang vornimmt.
2) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. (A) **5**, 174, 1890.
3) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. Elektrochem. **43**, 38, 1937.

Die Feststellung, daß bei dem Vorgang, durch den van't Hoff die Vermischung der beiden Gase erfolgen läßt, keine Druckerniedrigung eintritt, und daß darum auch der in dem Gasgemisch entstandene Überdruck nicht mit dem osmotischen Druck identisch ist, der zwischen einer Lösung und einem reinen Lösungsmittel besteht, ist deswegen von größter Bedeutung, weil auf Grund dieser falschen Anschauung die auch heute noch in Lehrbüchern vertretene Ansicht entstanden ist, als genüge die bloße Anwesenheit eines zweiten Stoffes, um eine Dampfdruckerniedrigung des als Lösungsmittel dienenden Stoffes zu bewirken. Diese Ansicht ist ja auch die letzte Quelle für die wenigstens noch bis vor kurzem von Herrn A. Eucken vertretene Anschauung[1]), daß man das Zustandekommen des osmotischen Druckes durch eine mechanische Rückstoßtheorie erklären könne. Gemeinsam mit M. Planck glaube ich in meinen Arbeiten eindeutig gezeigt zu haben, daß ein derartiger Erklärungsversuch den Grundsätzen der Thermodynamik wie der Kinetik widerspricht. Im Interesse der Klärung der hier noch bestehenden Meinungsverschiedenheiten ist es deshalb bedauerlich, daß K. F. Herzfeld die Gelegenheit dieser Aussprache nicht benutzt hat, um zu dieser Frage eine klare und eindeutige Stellung zu nehmen.

Ich habe in meinen Arbeiten des weiteren ausgeführt, daß bei der Vermischung zweier Gase Druckerniedrigungen nur dann eintreten, wenn die Vermischung der beiden Gase bei konstantem Druck erfolgt, oder wenn die beiden miteinander vermischten Gase gegeneinander nicht indifferent sind, sondern Wechselwirkungen irgendwelcher Art aufeinander ausüben.

Die Ursachen, welche die Druckerniedrigungen bewirken, sind in den beiden eben skizzierten Fällen völlig voneinander verschieden. Trotzdem aber läßt sich — wie im folgenden noch näher erläutert wird — zeigen, daß die eintretenden Druckerniedrigungen in beiden Fällen unter leicht angebbaren, aber natürlich voneinander verschiedenen Grenzbedingungen im Gebiet geringer Konzentrationen dem Raoultschen Gesetz genügen.

Im übrigen habe ich in meinen Arbeiten immer wieder darauf hingewiesen, daß van't Hoff aus der von ihm angenommenen Identität des osmotischen Druckes mit dem dem gelösten Stoff zugeschriebenen Überdruck keine Folgerungen gezogen, sondern daß er sich immer nur auf die bekannten von ihm aufgedeckten thermodynamischen Verknüpfungen zwischen osmotischem Druck und Dampfdruckerniedrigung gestützt hat. Ein direkter Schüler von van't Hoff aus den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts, Herr Prof. Bredig, teilte mir unter Zustimmung zu meinen Arbeiten mit, daß van't Hoff auch im persönlichen Verkehr die Frage nach dem Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigungen und des osmotischen Druckes stets offen gelassen habe. Ich habe in meinen früheren Arbeiten eine ganze Anzahl von Forschern angeführt, welche die Analogie des osmotischen Druckes mit dem dem gelösten Stoff zugeschriebenen Gasdruck schon seit langem als unhaltbar hingestellt haben und möchte in Fortsetzung dieser Reihe noch J. Kendall anführen mit einigen Stellen aus seinem einführenden Vortrag bei der Tagung der Faraday Society 1936[1]):

> "It is even more astonishing to find, by a perusal of current articles, how many research workers who are familiar with all the refinements which the Debye-Hückel-theory has imposed upon the classical ideas of Arrhenius are still totally unaware of the fact that the van't Hoff analogy between dilute solutions and gases has long ago been discarded." (S. 2.)
>
> "It is now more than forty years since van Laar promulgated the theory of ideal solutions, subsequently more simply restated by G. N. Lewis and Washburn, but the standard textbooks still rear most students in the ingenious but erroneous creed of van't Hoff." (S. 3.)

II. Die thermodynamische Behandlung der Theorie binärer Gemische unter Einbeziehung der Lösungskräfte

M. Planck hat den Nachweis geführt, daß bei einem Gemisch zweier Stoffe A und B die eintretenden Druck- bzw. Dampfdruckerniedrigungen dann dem Raoultschen Gesetz gehorchen, wenn sich das Volumen und die Energie des Gemisches V_{L_s} bzw. U_{L_s} additiv aus den Volumina und Energien V_A^0 und V_B^0 bzw. U_A^0 und U_B^0 der getrennten Komponenten zusammensetzen, gemäß den Gleichungen:

$$V_{L_s} = n_1 V_A^0 + n_2 V_B^0, \tag{Ia}$$

$$U_{L_s} = n_1 U_A^0 + n_2 U_B^0, \tag{Ib}$$

wobei n_1 und n_2 die Molzahlen von A und B bedeuten.

Für Gemische aus zwei idealen und gegeneinander indifferenten Gasen von gleichen Partialdrucken sind diese Gleichungen mit aller Strenge erfüllt. Mit dem Vermischungsvorgang ist unter diesen Bedingungen eine Vergrößerung

1) A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie. 4. Aufl. Leipzig 1934. S. 29; Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **168**, 309, 1934.

1) Transactions of the Faraday Soc. 33, 2 u. 3, 1937.

der von den einzelnen Gasen eingenommenen Volumina verbunden und man sieht leicht, daß die hierdurch bewirkten Erniedrigungen der Teildrucke der miteinander vermischten Gase von ihren Ausgangswerten p^0 bis zu den Endwerten p nach der Vermischung dem Raoultschen Gesetz genügen:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \tag{1}$$

Wenn wir nach weiteren Beispielen suchen, welche den Bedingungsgleichungen (1a) und (1b) in aller Strenge genügen, so scheint es deren, wenn überhaupt, so doch nur in sehr geringer Anzahl zu geben. Im allgemeinen werden wir damit zu rechnen haben, daß bei den Vermischungsvorgängen sowohl Volumen- wie Energieänderungen ΔV bzw. ΔU gemäß den Gleichungen

$$V_{L_s} = n_1 V_A^0 + n_2 V_B^0 \pm \Delta V, \tag{2a}$$

$$U_{L_s} = n_1 u_A^0 + n_2 u_B^0 \pm \Delta U \tag{2b}$$

eintreten, wobei ΔV und ΔU mehr oder weniger große Werte haben können. In einer Reihe von Fällen, z. B. bei den Lösungen von Salzen in Wasser, besitzen die beim Lösungsvorgang eintretenden Energieänderungen – bezogen auf die Dämpfe der zu lösenden Stoffe – sehr große Werte und betragen häufig das Vielfache der molaren Verdampfungswärme des Wassers. Gleichzeitig treten bei der Lösung dieser Salze erhebliche Volumänderungen ein, so daß in einigen Fällen eine Volumabnahme ΔV eintritt, welche angenähert gleich oder sogar größer $n_2 V_B^0$ ist, d. h. daß in diesen Fällen $V_{L_s} \lesssim n_1 V_A^0$ ist. Dies bedeutet aber, daß es Fälle gibt, in denen das Volumen der entstehenden Lösung kleiner ist als das Volumen des in ihr vorhandenen Lösungsmittels, also Fälle, in denen man dem gelösten Stoff ein sehr kleines oder sogar ein negatives Volumen zuschreiben müßte. Da ein negatives Volumen aber keinen physikalischen Sinn hat, können wir den Tatbestand nur so deuten, daß sich zwischen Lösungsmittel und Gelöstem durch Bindungskräfte irgendwelcher Art Lösungskomplexe bilden, welche ein geringeres Volumen besitzen als die in ihnen vorhandenen Mole des Lösungsmittels. Die mit den Volumänderungen verbundenen Energieänderungen lassen sich ebenfalls nur durch die Annahme der Bildung derartiger Lösungskomplexe deuten. Solange wir uns im Gebiet der verdünnten Lösungen bewegen, werden wir hierbei annehmen können, daß die Lösungsmittelmoleküle zu einem Teil ihr unverändertes Volumen und ihre unveränderte Energie beibehalten, während ein anderer Teil mit dem gelösten Stoff zu Lösungskomplexen zusammengetreten ist, denen wir ein besonderes Volumen $V(A_x B)$ und $U(A_x B)$ zuschreiben können, wobei wir mit x die Anzahl der Mole des Lösungsmittels A bezeichnen, welche von einem Mol des gelösten Stoffes B gebunden sind.

Wir sehen also, daß die bei Herstellung der Mischung erfolgenden Vorgänge im allgemeinen nicht den Planckschen Bedingungsgleichungen (1a) und (1b), sondern vielmehr den Gleichungen (2a) und (2b) gehorchen, wobei wir für ΔV und ΔU die folgenden Werte einzusetzen haben:

$$\Delta V = n_1 V_A^0 + n_2 V_B^0 - \left\{(n_1 - x n_2) V_A^0 + n_2 V(A_x B)\right\}, \tag{3a}$$

$$\Delta U = n_1 U_A^0 + n_2 U_B^0 - \left\{(n_1 - x n_2) U_A^0 + n_2 U(A_x B)\right\}. \tag{3b}$$

Für $x = 0$, d. h. wenn sich überhaupt keine Lösungskomplexe bilden, werden ΔV und $\Delta U = 0$, und die Gleichungen (2) gehen dann in die Gleichungen (I) über.

Man sollte nun annehmen, daß auftretende Abweichungen vom Raoultschen Gesetz mit ΔV und ΔU zunehmen würden. Das ist aber keineswegs der Fall, denn dann müßten bei den Lösungen der Salze in Wasser besonders große Abweichungen vorhanden sein, während gerade in diesen Fällen das Raoultsche Gesetz wenn auch nicht vollständig, so doch annäherungsweise erfüllt ist. Dieser in völlig eindeutiger Weise vorliegende Tatbestand läßt sich auf Grund der Bedingungsgleichungen (I) in keiner Weise erklären.

Ich fragte mich deshalb, ob es nicht außer den Bedingungen der Gleichungen (I) noch andere geben könnte, welche ebenfalls zu einer Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes führen. Ich fand leicht, daß das Raoultsche Gesetz für ein Gemisch zweier idealer Gase unter gewissen Bedingungen auch dann gültig wird, wenn diese gegeneinander nicht indifferent sind, sondern miteinander im Verhältnis 1 : 1 reagieren. Es seien zwei ideale Gase A und B gegeben, welche miteinander nach der Gleichung

$$A + B = (A\,B)$$

reagieren, wobei die gebildete Verbindung $(A\,B)$ sich ebenfalls als ideales Gas verhalten möge. Wenn ich alsdann zu n_1 Molen A, welche sich in einem gegebenen Volumen V befinden, n_2 Mole B hinzufüge, so werden, sofern $n_1 > n_2$ und sofern die Affinität zwischen A und B hinreichend groß ist, n_2 Mole $(A\,B)$ gebildet und

somit n_2 Mole A verbraucht werden. In dem Volumen V befinden sich also nach der Vermischung nur noch $(n_1 - n_2)$ Mole A, während aus den hinzugefügten n_2 Molen B n_2 Mole (AB) entstanden sind. Der Gesamtdruck bleibt also unverändert, da in dem Volumen nach wie vor der Vermischung insgesamt n_1 Mole vorhanden sind. Der von A ausgeübte Teildruck nimmt jedoch im Verhältnis einer verringerten Molekelzahl ab, gemäß der Gleichung

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_2}{n_1}.$$

Wir sehen also, daß auch ein Gemisch idealer, aber miteinander im Verhältnis 1 : 1 reagierender Gase dem Raoultschen Gesetz gehorcht, sofern das von den n_1 Molen des im Überschuß befindlichen Gases eingenommene Volumen konstant gehalten wird. Wir haben somit neben der Vermischung zweier idealer, aber gegeneinander indifferenter Gase bei konstantem Druck (Planck) einen zweiten Fall gefunden, für den die eintretenden Druckerniedrigungen einem Gesetz gehorchen, das bei sehr geringen Konzentrationen in das vorhin abgeleitete Raoult-Plancksche Gesetz übergeht. Die allgemeinen Bedingungen, unter denen dies der Fall ist, lassen sich in folgender Weise formulieren:

$$V_{I\,s} = n_1 V_A^0; \qquad \Delta V = -n_2 V_B^0 \qquad \text{(IIa)}$$

$$U_{I\,s} = n_1 u_A^0 + n_2 u_B^0 - \Delta U, \qquad \text{(IIb)}$$

$$\Delta U = n_2 Q,$$

wobei Q als die Bildungswärme der Verbindung AB durch die Gleichung $A + B = (AB) + Q$ definiert ist.

Wenn wir nun die Frage aufwerfen, ob z. B. die Lösungen der Salze in Wasser mehr den Grenzbedingungen (I) oder den Grenzbedingungen (II) genügen, so genügt es, darauf hinzuweisen, daß bei diesen Lösungen das Volumen der Lösung angenähert gleich dem Volumen des in ihm enthaltenen Lösungsmittels ist, und daß bei dem Vermischungsvorgang, der natürlich auf den gasförmigen Zustand der zu lösenden Salze bezogen werden muß, sehr große Wärmetönungen auftreten. Von größter Bedeutung ist ferner, daß die Bedingungsgleichungen (I) überhaupt keine Möglichkeit zur Erklärung der doch sicher vorhandenen und in dem Beispiel der Salzlösungen zum Teil außerordentlich großen Lösungskräfte bieten, während diese bei den Bedingungsgleichungen (II) ohne weiteres durch die bei dem Vermischungsvorgang eintretenden Energieänderungen gegeben sind.

Es sei endlich noch erörtert, wie man sich das Zustandekommen des osmotischen Druckes in den beiden durch die Bedingungsgleichungen (I) und (II) charakterisierten Grenzfällen zu denken hat. Der osmotische Druck ist definiert als die Druckdifferenz, welche zwischen Lösung und dem reinen Lösungsmittel besteht, wenn beide durch eine nur für das Lösungsmittel durchlässige Wand voneinander getrennt sind. Nach den Bedingungen (I) entsteht in der Lösung hinsichtlich des als Lösungsmittel dienenden Gases eine Druckerniedrigung und damit ein Unterdruck gegenüber dem unvermischten Gase, weil mit der Herstellung der Lösung nach den Bedingungen (I) eine Volumvergrößerung verbunden ist. Nach den Bedingungen (II) entsteht in der Lösung ebenfalls ein Unterdruck nur aus dem anderen Grunde, weil die beiden Gase miteinander reagieren. Das Endergebnis ist somit in beiden Fällen dasselbe, nämlich daß der in der Lösung entstandene Unterdruck die Ursache des osmotischen Druckes bildet. Ich habe hier das Wort Unterdruck gewählt, weil van't Hoff, wie wir vorhin gesehen haben, irrtümlicherweise den in einem Gasgemisch vorhandenen Überdruck des einen Gases als identisch mit dem osmotischen Druck angesehen hat.

Da sich Herr K. F. Herzfeld in seiner Ablehnung meiner Arbeiten, wie wir sofort sehen werden, auf M. Planck zu stützen sucht, möchte ich noch darauf hinweisen, daß M. Planck die van't Hoffsche Gasdrucktheorie des osmotischen Druckes unter die Gedankenbrücken und anschaulichen Hilfsbegriffe rechnet, deren man in Wirklichkeit nicht bedarf. Herr M. Planck[1]) aber hat zu den von mir vertretenen Ansichten auch direkt Stellung genommen und mir in einem Briefe folgendes geschrieben[1]):

„Ich möchte Ihnen zunächst nochmals ausdrücklich bestätigen, daß die reine Thermodynamik die Frage nach dem Zustandekommen des osmotischen Druckes durch Molekularkräfte offen läßt, daß also die von Ihnen aufgestellte Unterdrucktheorie an sich thermodynamisch durchaus zulässig ist. Ich will aber gern noch weitergehen und zum Ausdruck bringen, daß nach dem, was ich Ihrer kurzgefaßten Übersicht über den Inhalt der Unterdrucktheorie entnommen habe, ich dieser Theorie jedenfalls sympathischer gegenüberstehe als der ‚kinetischen Theorie' des osmotischen Druckes. Insbesondere halte ich die Annahme, daß die Moleküle des gelösten Stoffes beim Rückprall von der halbdurchlässigen Wand den Molekülen des Lösungsmittels eine nach innen gerichtete Bewegungskomponente erteilen und daß dadurch die Moleküle des jenseits der

1) Siehe auch K. Fredenhagen, Zeitschr. f. Phys. **87**, 62, 1933.

Wand befindlichen reinen Lösungsmittels angeregt werden, durch die Wand hindurch in die Lösung einzudringen, für gänzlich verfehlt und unhaltbar. Man bedenke doch, daß die Moleküle des gelösten Stoffes mit der nämlichen Geschwindigkeit auf die halbdurchlässige Wand zufliegen, wie sie von ihr fortfliegen. Wenn sie also wirklich den Molekülen des Lösungsmittels durch Anstoß eine Bewegung erteilen, so ist diese Bewegung ebensowohl gegen die Wand hin nach außen, als von der Wand fort nach innen gerichtet. Es ist überhaupt grundsätzlich unmöglich, aus den Bewegungen der gelösten Moleküle, die doch nach allen Richtungen hin gleichmäßig erfolgen, einseitig gerichtete Stoßwirkungen auf die Moleküle des Lösungsmittels abzuleiten. — Ich halte die übersandte Arbeit für einen wesentlichen Schritt vorwärts in dem lange Zeit so undurchdringlich erscheinenden Gebiet der Atomistik der Lösungskräfte. Ich bin daher überzeugt, daß sie der wissenschaftlichen Forschung eine wertvolle Hilfe bringt."

K. F. Herzfeld lehnt die von mir vertretenen und vorstehend in großen Umrissen[1]) entwickelten Ansichten ab. Wenn wir aber nachsehen, womit K. F. Herzfeld seine Ablehnung begründet, so müssen wir zunächst feststellen, daß er auf die von mir eingeschlagenen Gedankengänge mit keinem Wort eingeht, sondern daß seine Widerlegung einzig und allein in dem Satz besteht: „Planck hat bekanntlich bewiesen, daß zur thermodynamischen Ableitung der Gesetze verdünnter Lösungen nur nötig ist, daß das Volumen und die Energie lineare Funktionen der gelösten Menge sind."

Dieser Satz würde jedoch nur dann im Gegensatz zu den von mir vertretenen Ansichten stehen, wenn K. F. Herzfeld hiermit aussprechen wollte, daß M. Planck auch den Nachweis erbracht hätte, daß das Raoultsche Gesetz auf keinem anderen Wege als auf dem der Planckschen Bedingungsgleichungen (I) abgeleitet werden könne. Einen solchen Nachweis hat M. Planck aber weder erbracht, noch erbringen wollen, und statt in irgendeinem Gegensatz zu den Planckschen Grenzbedingungen (I) zu stehen, ergeben sich die von mir neu entwickelten Grenzbedingungen (II) geradezu als eine folgerichtige Weiterentwicklung der Planckschen thermodynamischen Behandlungsweise von Zweistoffsystemen für Fälle, welche den Bedingungen (I) nicht genügen, bei denen aber trotzdem das Raoultsche Gesetz erfüllt ist.

[1]) Näheres: K. Fredenhagen, Ann. d. Chem. **523**, 30, 1936; Zeitschr. f. Elektrochem. **43**, 28, 1937.

Die vorstehend angeführten Stellen aus einem mir von Herrn Planck freundlichst übersandten Brief zeigen überdies, daß M. Planck selbst meine Ansätze in diesem Sinne betrachtet und in ihnen einen gangbaren Weg zur Erklärung der Lösungskräfte gesehen hat.

III. Dampfdruck einer Flüssigkeit unter Druck

Unter dieser Überschrift entwickelt K. F. Herzfeld den thermodynamischen Zusammenhang zwischen Dampfdruck und äußerem Druck. Die hier vorliegenden Beziehungen lassen sich in folgender Weise einfacher und klarer übersehen. Die Erfahrung zeigt, daß ein Dampfdruckunterschied Δp zwischen den dampfförmigen Phasen von Lösungsmittel und Lösung stets von einem osmotischen Druckunterschied ΔP zwischen ihren flüssigen Phasen begleitet ist. Zwischen ΔP und Δp besteht hierbei, wie van't Hoff gezeigt hat, ein fester und zugleich einfacher Zusammenhang, zu dem man durch folgende Überlegung gelangt. Wenn man ein Mol des Lösungsmittels auf dem Wege der isothermen Destillation aus der Dampfphase des Lösungsmittels in die der Lösung überführt, oder wenn man die Überführung auf dem Wege der Osmose zwischen den flüssigen Phasen von Lösungsmittel und Lösung erfolgen läßt, so muß hierzu der gleiche Arbeitsaufwand erforderlich sein. Um die bei beiden Überführungswegen nötigen Arbeitsaufwände quantitativ berechnen zu können, müßte man die Zustandsgleichungen des dampfförmigen, wie des flüssigen Zustandes des Lösungsmittels kennen. Für den flüssigen Zustand fehlen leider die nötigen Unterlagen. Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß zwischen ΔP und Δp in erster Annäherung die folgende Beziehung besteht:

$$\Delta P : \Delta p = \varrho_{\text{Lsg}} : \varrho_{\text{Dampf}},$$

worin ϱ_{Lsg} und ϱ_{Dampf} die Dichten des flüssigen Lösungsmittels und seines gesättigten Dampfes bedeuten[1]).

Durch den Vermischungsvorgang wird also das Lösungsmittel in irgendeiner Weise verändert, so daß zwischen der Lösung und dem reinen Lösungsmittel kein Gleichgewicht mehr besteht. Den zwischen den Dampfphasen von Lösungsmittel und Lösung bestehenden Dampfdruckunterschied Δp kann man dadurch kompensieren, und hierdurch das gestörte Gleichgewicht wiederherstellen, daß man den Dampfdruck über der Lösung durch Zusammendrücken

[1]) Dieser Zusammenhang wird, wie ich zeigen konnte (Ann. d. Chem. **523**, 30, 1936), durch die Erfahrung um so weitgehender bestätigt, je genauer die ausgeführten Messungen sind.

um Δp erhöht oder den Dampfdruck über dem Lösungsmittel durch Ausdehnung um Δp erniedrigt. In gleicher Weise kann man den zwischen den flüssigen Phasen von Lösungsmittel und Lösung bestehenden osmotischen Druckunterschied ΔP dadurch kompensieren, daß man die Lösung unter einen um ΔP erhöhten Überdruck oder das Lösungsmittel unter einen Unterdruck setzt, dessen Größe ebenfalls gleich ΔP ist. Dieser Zusammenhang zwischen osmotischem Druckunterschied und äußerem Druck ist gleichfalls durch die Erfahrung bestätigt, denn die beiden bekannten Verfahren zur Bestimmung der osmotischen Druckunterschiede beruhen ja auf ihrer Kompensation durch Veränderungen der äußeren Drucke.

Die Kompensation der zwischen Lösungsmittel und Lösung bestehenden Druckunterschiede erfolgt hierbei durch Aufwendung von Arbeitsleistungen, wobei für die Kompensationen in den Dampf- wie in den Flüssigkeitsphasen die gleichen molaren Arbeitsbeträge erforderlich sind. Da aber zur Kompensation der Druckunterschiede Arbeitsleistungen erforderlich sind, so folgt hieraus — wie übrigens auch schon direkt aus dem vorhin besprochenen van't Hoffschen Gedankengange —, daß die bei dem Vermischungsvorgang entstehenden Druckunterschiede zwischen Lösungsmittel und Lösung nur dadurch zustande kommen können, daß bei der Herstellung der Gemische aus Lösungsmittel und Gelöstem Vorgänge eintreten, welche Druckverminderungen bewirken können und somit Arbeitsleistungen entsprechen.

Im übrigen muß hervorgehoben werden, daß der gelöste Stoff in die Ableitung dieser Zusammenhänge in keiner Weise eingeht, und daß wir darum von dieser Seite aus auch keinen weiteren Einblick in den Mechanismus, durch den der gelöste Stoff die Dampfdruckerniedrigungen hervorruft, erhalten können, als daß dieser Mechanismus einem arbeitsleistenden Vorgang entsprechen muß.

K. F. Herzfeld entwickelt nun, sofern ich ihn recht verstanden habe, den Gedanken, daß die Moleküle des gelösten Stoffes bei ihrer Wärmebewegung von der Oberfläche des Lösungsmittels reflektiert werden und hierbei scheinbar einen äußeren Zug auf das Lösungsmittel ausüben, und daß dieser Zug wie ein auf das Lösungsmittel ausgeübter Unterdruck wirkt und hierdurch eine Dampfdruckerniedrigung hervorruft. K. F. Herzfeld ist also der Ansicht, daß beim Lösungsvorgang keine tatsächliche Veränderung des Lösungsmittels zu erfolgen braucht, sondern daß die Wärmebewegung des gelösten Stoffes für sich die Ursache der Dampfdruckerniedrigungen sein könne. Mir scheint diese Ansicht im Widerspruch zu den vorstehend formulierten thermodynamischen Zusammenhängen und gleicherweise zu den Grundsätzen der statistischen Mechanik zu stehen, wie ich sie in der von Planck gegebenen Formulierung angeführt habe. Das Verhalten gasförmiger Gemische (van't Hoffscher Vermischungsvorgang) steht jedenfalls, wie schon dargelegt, zu diesem Erklärungsversuch im Gegensatz, und es ist kein Grund ersichtlich, warum bei flüssigen Lösungen andere Verhältnisse vorliegen sollten, zumal Dampfdruck- und osmotischer Druckunterschied im kritischen Punkt identisch werden.

Ich möchte jedoch noch auf das folgende von K. F. Herzfeld und auch schon von mir in früheren Arbeiten behandelte Beispiel eingehen, nämlich das Verhalten eines Gemisches zweier Flüssigkeiten, welches den Bedingungen genügt

$$(A \leftrightarrow A) = (A \leftrightarrow B) = (B \leftrightarrow B).$$

Bei einem derartigen System haben A und B die gleichen Wahrscheinlichkeiten für den Übergang aus der Flüssigkeits- in die Gasphase. Eine besondere Reflexion an der Phasengrenzfläche kommt also für den gelösten Stoff nicht in Frage. K. F. Herzfeld erklärt deshalb auch die bei diesem (bei konstantem Gesamtdruck stattfindenden Vermischungsvorgang) eintretende Dampfdruckerniedrigung in Übereinstimmung mit den von mir vertretenen Ansichten als eine Folge der mit diesem Vermischungsvorgang verbundenen Verdünnung des als Lösungsmittel dienenden Stoffes, die gleichbedeutend ist mit einer Erniedrigung seines Partialdruckes. Was aber wird eintreten, wenn das Gemisch in eine Zelle eingeschlossen wird, deren Wandungen nur für A, nicht aber für B durchlässig sind? Alsdann besitzen A und B nicht mehr die gleiche Übergangswahrscheinlichkeit, sondern die Moleküle von B werden an der halbdurchlässigen Wand reflektiert und müßten dann nach K. F. Herzfeld doch wohl eine zusätzliche Dampfdruckerniedrigung zur Folge haben, die in Wirklichkeit nicht eintritt.

Ich möchte auch noch darauf hinweisen, daß die Ansicht, daß die zwischen Lösungsmittel und Lösung bestehenden Dampfdruck- bzw. osmotischen Druckunterschiede erst an den Phasengrenzflächen bzw. den halbdurchlässigen Wänden entstehen, unhaltbar ist. Die halbdurchlässigen Wände bilden nur ein Mittel, welches gestattet, die Partialdrucke der einzelnen Stoffe auch dann zu messen, wenn diese in einem Gemisch vorliegen. Bei gasförmigen Systemen ist es wohl selbstverständlich, daß die mit Hilfe halbdurchlässiger Wände bestimmten Partialdrucke der

einzelnen Stoffe den wahren Partialdrucken entsprechen, welche diese in dem Gasgemisch ausüben. Aber auch bei flüssigen Lösungen wird wohl niemand bezweifeln, daß das chemische Potential eines Lösungsmittels auch im Innern der Lösung stets die Größe hat, welche nach außen hin durch die Dampfdrucke der Lösung der direkten Messung zugänglich ist, d. h. also, daß das Lösungsmittel durch den Lösungsvorgang eine tatsächliche Veränderung erfahren hat[1]).

In diesem Sinne führen die von der klassischen Theorie und in ihrer Weiterentwicklung von mir gegebenen Erklärungen die Dampfdruckerniedrigungen darauf zurück, daß bei den Vermischungsvorgängen infolge von Volumänderungen (Planck) oder von chemischen Vorgängen (Fredenhagen) in der Lösung tatsächliche Unterdrucke von A entstehen. Ich glaube, daß die Dampfdruckerniedrigungen hierdurch sowohl thermodynamisch wie kinetisch ihre hinreichende und befriedigende Erklärung finden, und daß es auf diesem Wege auch ohne weiteres verständlich wird, daß man den zwischen Lösungsmittel und Lösung bestehenden Dampfdruck- bzw. osmotischen Druckunterschied durch die Einwirkungen äußerer Drucke kompensieren kann.

Die Mechanismen von osmotischem Druck und Dampfdruckerniedrigung

In dem Abschnitt mit dieser Überschrift versucht K. F. Herzfeld den Nachweis zu erbringen, daß die Dampfdruckerniedrigungen und die osmotischen Drucke von den zwischen Lösungsmittel und Gelöstem bestehenden Kräften unabhängig sind. Ich vermag ihm hierin nicht beizustimmen und glaube sowohl thermodynamisch wie kinetisch in einfachster Weise den Nachweis führen zu können, daß die von K. F. Herzfeld eingeschlagenen Gedankengänge unzutreffend sind.

Wir denken uns ein Beispiel, das den Bedingungsgleichungen (I) gehorcht, bei dem also bei dem Vermischungsvorgang weder Volumen- noch Energieänderungen eintreten und somit das Raoultsche Gesetz gültig ist.

Wenn wir nun annehmen, daß zwischen Lösungsmittel und Gelöstem Wechselwirkungen irgendwelcher Art eintreten, seien es nun chemische Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen oder van der Waalssche Kräfte, welche eine Veränderung der Verdampfungswärme bewirken, so sind mit einem jeden Vorgang dieser Art stets Volumen- und Energieänderungen verbunden, so daß der Fall nicht mehr den Bedingungsgleichungen (I) genügt und somit Abweichungen vom Raoultschen Gesetz auftreten müssen.

Dasselbe ist der Fall, wenn wir ein den Bedingungsgleichungen (II) genügendes Beispiel nehmen und uns denken, daß sich hier Volumenänderungen oder ebenfalls van der Waalssche Kräfte überlagern. Alsdann sind auch hier Abweichungen von den Bedingungsgleichungen vorhanden und es müssen ebenfalls wieder Abweichungen vom Raoultschen Gesetz resultieren.

Kinetisch betrachtet liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Die zwischen Lösungsmittel und Gelöstem auftretenden Kräfte müssen entweder die Zahl der freien Lösungsmittelmoleküle oder aber die Verdampfungswärmen verändern. Im ersten Fall werden in der Lösung weniger freie Lösungsmittelmoleküle vorhanden sein, und im zweiten Fall werden weniger Lösungsmittelmoleküle die genügende Energie haben, um die erhöhte Verdampfungswärme zu überwinden. Beide Effekte bedingen aber zusätzliche Dampfdruckänderungen und damit Abweichungen vom Raoultschen Gesetz.

Der Gedankengang, aus dem heraus Herzfeld eine Unabhängigkeit der Dampfdruckerniedrigungen von den zwischen Lösungsmittel und Gelöstem bestehenden Kräften glaubt beweisen zu müssen, ist wohl darin zu suchen, daß er es als eine Art Dogma ansieht, daß das Raoultsche Gesetz in verdünnten Lösungen auf jeden Fall gelten müsse. Das ist nicht der Fall. Wenn man den Grenzfall I von Gasen auf Flüssigkeiten zu übertragen versucht, so gelangt man, wie ich a. a. O.[1]) gezeigt habe, zu dem Ergebnis, daß diese Übertragung nur dann möglich ist, wenn die Kräfte $(A \leftrightarrow A) = (A \leftrightarrow B) = (B \leftrightarrow B)$ sind, und wenn zugleich die von A und B in dem Gemisch tatsächlich eingenommenen Molvolumina einander gleich sind. Es dürfte aber kaum Fälle geben, welche diesen Bedingungen genügen. Ähnliche Gedankengänge sind in letzter Zeit von einer Reihe anderer Autoren verfolgt worden. Ich erwähne z. B. E. A. Guggenheim: „Die statistische Mechanik regulärer Lösungen“[2]) und „Die theoretische Basis des Raoultschen Gesetzes“[3]) sowie E. Hückel: „Zur Theorie binärer Lösungen“[4]) und möchte hervorheben, daß diese Autoren hinsichtlich des Einflusses der von den Komponenten tatsächlich eingenommenen Molvolumina und der dadurch bedingten

1) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. Elektrochemie **43**, 415, 1937.

1) K. Fredenhagen, Ann. d. Chem. **523**, 30, 1936; Zeitschr. f. Elektrochem. **43**, 28, 1937.

2) E. A. Guggenheim, Proc. roy. Soc. (A) **148**, 304, 1935.

3) E. A. Guggenheim, Transactions of the Faraday Soc. **189**, 151, 1937, sowie die sich anschließenden Diskussionsbemerkungen.

4) E. Hückel, Zeitschr. f. Elektrochem. **42**, 753, 1936.

Abweichungen vom Raoultschen Gesetz zu ähnlichen Ergebnissen gelangen, wie ich sie in meinen Arbeiten vertreten habe.

Bei allen Lösungen, bei denen der gelöste Stoff in das Lösungsmittel hineingezogen wird, müssen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem vorhanden sein, da die Lösungskräfte doch irgendeine Ursache haben müssen und sich unmöglich damit erklären lassen, daß das Lösungsmittel nur eine Art leeren Raum bildet. Ebenso selbstverständlich aber ist, daß das Lösungsmittel durch die Betätigung dieser Lösungskräfte Veränderungen erleidet, die in einer Veränderung seines Dampfdruckes zum Ausdruck kommen müssen. Wir haben im allgemeinen also damit zu rechnen, daß bei Herstellung einer Lösung sowohl Volumenänderungen, wie Bildung von Lösungskomplexen, wie Veränderungen der Verdampfungswärmen eintreten und müssen die eintretenden Dampfdruckerniedrigungen als eine Überlagerung verschiedener Ursachen zu erfassen suchen, womit wir dann allerdings auch eine Theorie haben, welche die konzentrierten Lösungen mitumfaßt.

Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß diese einzelnen Wirkungen voneinander nicht unabhängig sind, sondern sich mehr oder weniger bedingen. Hierbei ist es möglich, daß sich mehrere Wirkungen kompensieren, so daß in einigen Fällen z. B. die Gefrierpunkterniedrigungen dem Raoultschen Gesetz gehorchen, während man aus anderen Gründen unbedingt mit größeren Abweichungen der Dampfdruckerniedrigungen rechnen muß. Äthanol-Wassergemische geben für das ganze Konzentrationsgebiet lineare Änderungen der Gefrierpunkterniedrigungen, während die direkten Dampfdruckmessungen keineswegs dem Raoultschen Gesetz genügen[1]).

J. Kendall[2]) hat andere von ihm als pseudoideal bezeichnete Gemische gefunden, deren Gefrierpunkterniedrigungen ebenfalls geradlinig verlaufen.

Die Aufgabe einer befriedigenden Theorie der Lösungen muß es sein, die gesamten Veränderungen zu erfassen, welche die beiden Komponenten eines Zweistoffsystems erleiden, wenn man aus ihnen eine Lösung herstellt. Die neueren dielektrischen Meßmethoden und die Untersuchungen der Absorptions- und Ramanspektren bieten hier Möglichkeiten zur Erforschung der zwischen beiden Komponenten wirkenden Molekularkräfte, auf welche man einerseits die Lösungskräfte und andererseits die van der Waalsschen Kräfte zurückführen muß, welche die Veränderungen der Verdampfungswärme bedingen. Der hier eingenommene Standpunkt bedeutet zugleich die Erkenntnis, daß die Hauptaufgabe einer Theorie der Lösungen, wie es J. H. Hildebrand[1]) ausführt, nicht hinter, sondern vor uns liegt. Eine erfolgreiche Theorie auf dieser Basis wird alsdann aber nicht bei den verdünnten Lösungen haltmachen, sondern die ganzen Mischungssysteme umfassen und die Fragen der Lösungskräfte mit beantworten.

Zusammenfassung

1. Wenn man zwei Stoffe so miteinander vermischt (van't Hoffscher Versuch), daß das Volumen des als Lösungsmittel dienenden Stoffes unverändert bleibt und daß bei der Vermischung keine Energieänderungen erfolgen, so bleibt der Dampfdruck des Lösungsmittels unverändert.

Hieraus folgt in thermodynamischer Ausdrucksweise, daß die bloße Gegenwart eines zweiten Stoffes den Dampfdruck eines Lösungsmittels nicht verändert, oder, kinetisch betrachtet, daß es unmöglich ist, die Dampfdruckerniedrigungen durch eine mechanische Rückstoßtheorie zu erklären. Es ergibt sich vielmehr, daß Dampfdruckerniedrigungen nur eintreten, wenn bei der Herstellung einer Lösung tatsächliche Veränderungen des Lösungsmittels erfolgen: Veränderungen des von ihm eingenommenen Volumens, Bildung von Lösungskomplexen oder Veränderungen der Verdampfungswärme. Diese beim Lösungsvorgang tatsächlich eintretenden Veränderungen des Lösungsmittels genügen ohne jede Zusatzannahme zur vollständigen Erklärung der beobachteten Dampfdruckerniedrigungen.

2. Die eintretenden Dampfdruckerniedrigungen gehorchen dem Raoultschen Gesetz, wenn die bei Herstellung der Lösung eintretenden Vorgänge den von M. Planck aufgestellten Bedingungsgleichungen (I) oder den von mir entwickelten Bedingungsgleichungen (II) genügen. Im Falle (I) liegt die Ursache der Dampfdruckerniedrigungen allein in der eingetretenen Vergrößerung des von dem Lösungsmittel eingenommenen Volumens, im Falle (II) in einer Verringerung der Zahl der freien Lösungsmittelmoleküle durch den Eintritt einer chemischen Reaktion. Fall (II) gibt zugleich eine Erklärung der Lösungskräfte.

3. Im allgemeinen werden bei Herstellung einer Lösung sowohl Veränderungen des Volumens, wie Bildung von Lösungskomplexen, wie auch

1) K. Fredenhagen, Ann. d. Chem. **523**, 50, 1936.

2) J. Kendall, Trans. Faraday Soc. **22**, 2, 1937.

1) J. H. Hildebrand, Trans. Faraday Soc. **33**, 151, 1937.

Veränderungen der Verdampfungswärmen eintreten, so daß mit mehr oder weniger großen Abweichungen vom Raoultschen Gesetz zu rechnen ist, wobei freilich noch berücksichtigt werden muß, daß sich die einzelnen Einflüsse wenigstens teilweise kompensieren können.

4. Die von mir aufgestellten Bedingungsgleichungen (II) stehen in keinem Gegensatz zu den Planckschen Ansätzen, sondern sind eine folgerichtige Weiterentwicklung der Planckschen Gedankengänge auf solche Zweistoffsysteme, welche den Bedingungsgleichungen (I) nicht genügen, für welche aber trotzdem das Raoultsche Gesetz gültig ist.

Nachtrag bei der Korrektur

Was die nachstehende Schlußbemerkung von Herrn Herzfeld anbetrifft, so freue ich mich, daß sich Herr Herzfeld überzeugt hat, daß die von mir gegebenen Entwicklungen thermodynamisch einwandfrei sind, daß meine Kritik an der van't Hoffschen Arbeit zu Recht besteht und daß ich den van't Hoff unterlaufenen Irrtum aufgedeckt habe, der für die Entwicklung der Theorie der Lösungen so verhängnisvoll gewesen ist:

Im Übrigen möchte ich auf meine neue Arbeit: „Der Aufbau einer Theorie der Lösungen unter Einbeziehung der Lösungskräfte und die Prüfung der sich ergebenden Folgerungen an der Erfahrung" verweisen, welche demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheint. In dieser Arbeit habe ich dargelegt, daß die von mir gegebenen Entwicklungen die Behandlung zahlreicher Probleme gestatten, denen die bisherige Theorie der Lösungen ratlos gegenüberstand.

Greifswald, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie, 15. März 1937.

(Eingegangen 2 April 1937)

Zu Herrn Fredenhagens Erwiderung auf meine Arbeit über Dampfdruckerniedrigung.

Von Karl F. Herzfeld.

Mir ist freundlicherweise eine Abschrift des Manuskripts zugegangen, in welchem Herr Fredenhagen auf meine Arbeit erwidert[1]). Ich möchte daraufhin hinweisen, daß mein Manuskript im August 1936 abging und ich mich nur auf das stützen konnte, was von Herrn Fredenhagens Ansichten mir damals bekannt war.

Zu Abschnitt I ist zu sagen, daß ich vielleicht nicht genügend klargemacht habe, daß auch meiner Meinung nach die van't Hoffsche Schilderung unrichtig ist. Worauf es mir ankam, war die physikalische Tatsache des gleichen Verhaltens von Gemischen idealer Gase und von flüssigen verdünnten Lösungen zu beweisen, falls der Vergleich richtig, d. h. in beiden Fällen bei konstantem äußerem Gesamtdruck gemacht wird. Ich freue mich, daß Herr Fredenhagen jetzt auch dieser Ansicht ist und ebenso die Bedeutung des unveränderten äußeren Druckes allgemein anerkennt.

Zu Abschnitt II ist zu sagen, daß Herrn Fredenhagens Gleichungen (1a) und (1b) nicht die Planckschen Gleichungen sind. Herr Hückel (zitiert von Herrn Fredenhagen, Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 43, S. 32, 1937) und ebenso ich in einem Privatbrief haben dies ausführlich auseinandergesetzt. Die von Herrn Fredenhagen hingeschriebenen Gleichungen sind ein ganz spezieller Fall der Planckschen, welcher für die sog. idealen Lösungen gilt. Diese sind, wie Herr Fredenhagen mit Recht hervorhebt, sehr selten. Die ganze Polemik, die Herr Fredenhagen gegen seine Gleichungen (I) richtet, ist berechtigt, hat aber mit unserer Frage gar nichts zu tun, weil sie eben nur sagt, daß ein ganz spezieller Fall der Planckschen Gleichungen unwahrscheinlich ist. Übrigens[2]) sind auch Herrn Fredenhagens Gleichungen (2a), (3a), (2b), (3b) sowie (IIa) und (IIb) selbst wieder spezielle Fälle von Plancks Gleichungen, so daß man sich nicht wundern darf, daß sie zum Raoultschen Gesetz führen. Daß aber tatsächlich die wahren Planckschen Gleichungen rückwärts aus dem Raoultschen Gesetz abgeleitet werden können (im Gegensatz zu Herrn Fredenhagens Meinung, l. c. S. 321), ist wahr. Da ich nicht weiß, ob der Beweis irgendwo publiziert ist, sei er hier gegeben.

Es sei eine sehr große Menge Lösung gegeben, enthaltend N Mol Lösungsmittel und n Mol Gelöstes. Sei F die Arbeit, die nötig ist, ein Mol Lösungsmittel isotherm-reversibel in die Lösung aus dem reinen Zustand zu überführen. Bekanntlich ist

$$F = RT \ln \frac{p}{p_0},$$

wo p der Dampfdruck der Lösung, p_0 der des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur T und dem äußeren Gesamtdruck P ist. Sei ferner die Energiedifferenz zwischen 1 Mol Lösungsmittel in Lösung und rein E_1, d. h. $-E_1$ ist die Verdünnungswärme, die beim Überführen von

1) K. Fredenhagen, Physik. Zeitschr. **39**, 317, 1938.

1) Ich bin nicht der Ansicht, daß Herrn Fredenhagens Annahmen der Planckschen Thermodynamik widersprechen, wohl aber, daß die Behauptung von ihrer Notwendigkeit dies tut.

1 Mol reines Lösungsmittel in die Lösung irreversibel isotherm frei wird. Dann gilt die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$F - T\frac{\partial F}{\partial T} = E_1$$

oder

$$E_1 = -RT^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\ln\frac{p}{p_0}\right).$$

Andererseits ist die Energie U_{Ls} der Lösung gleich Gesamtmenge $N+n$ mal einer spezifischen Größe w, die von der Zusammensetzung $\frac{n}{N+n}$ (und natürlich Temperatur, Gesamtdruck und der Natur beider Komponenten) abhängt. D. h.

$$U_{Ls} = (N+n)w\left(\frac{n}{N+n}\right).$$

Die Energieänderung bei Überführung von 1 Mol des Lösungsmittels aus dem reinen Zustand in die Lösung ist daher

$$\frac{\partial U_{Ls}}{\partial N} - u_1 = E_1 \quad \text{nach Definition von } E_1.$$

Hier bedeutet u_1 die Energie von 1 Mol reinem Lösungsmittel unter den obigen Bedingungen. Führt man die Differentiation aus und schreibt für den Augenblick $y = \frac{n}{N+n}$, so wird

$$w - y\frac{dw}{dy} - u_1 = E_1 = -RT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\frac{p}{p_0}.$$

Bisher sind gar keine Annahmen gemacht, sondern es wurde nur thermodynamisch gerechnet. Führt man jetzt das Raoultsche Gesetz ein, so ist

$$\frac{\partial}{\partial T}\ln\frac{p}{p_0} = 0.$$

Die Integration ergibt dann sofort

$$w = u_1 + ay = u_1 + a\frac{n}{N+n},$$

wo a eine Integrationskonstante ist. Das gibt

$$U_{Ls} = (N+n)w = (N+n)u_1 + an = Nu_1 + n(u_1 + a) = Nu_1 + nu_2'.$$

Das ist die eine der Planckschen Gleichungen, aber natürlich mit der Konstanten u_2', die nichts mit der Energie des Gelösten in reinem Zustande zu tun hat (wenigstens im allgemeinen Fall). Ähnlich leitet man die andere, auf das Volumen bezügliche Gleichung durch Kreisprozesse mit halbdurchlässigen Kolben, die auf die Lösung wirken, ab.

Zu Abschnitt III ist zu sagen, daß ich versucht habe, die kinetische Seite der Dampfdruckerhöhung einer reinen Flüssigkeit durch Druck zu diskutieren[1]). Die Frage nach dem Verhalten einer idealen Lösung (Fredenhagen, l. c. S. 322), die in eine halbdurchlässige Zelle eingeschlossen ist, ist nicht ganz verständlich. Soll die Zelle die Gesamtflüssigkeit umschließen und nur den Dampf durchlassen? Dann kommt es doch auf den hydrostatischen Gesamtdruck an, unter dem die Lösung steht. Der Bezugspunkt der übrigen Diskussionen in III ist mir unverständlich.

Zum Abschnitt IV ist nichts Neues zu sagen. Selbstverständlich werden fast immer Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem auftreten, die aber in den wahren Planckschen Gleichungen für den Fall genügend verdünnter Lösungen enthalten sind, da sie u_2', v_2' bestimmen. Kinetisch hebt sich aber die Art und Stärke der Kräfte bei der automatischen Einstellung des Volumens der Lösung auf den unverändert gehaltenen äußeren Druck heraus. Dies im einzelnen zu zeigen, war der Zweck meiner Arbeit.

1) Zu Fredenhagen, l. c. S. 322 ist zu sagen, daß dies meine Meinung richtig darstellt, diese aber nicht im Gegensatz zum Verhalten idealer Gasgemische steht, wenn, wie es nötig ist, bei festem Gesamtdruck gearbeitet wird.

Washington D.C. (USA.), Catholic University.

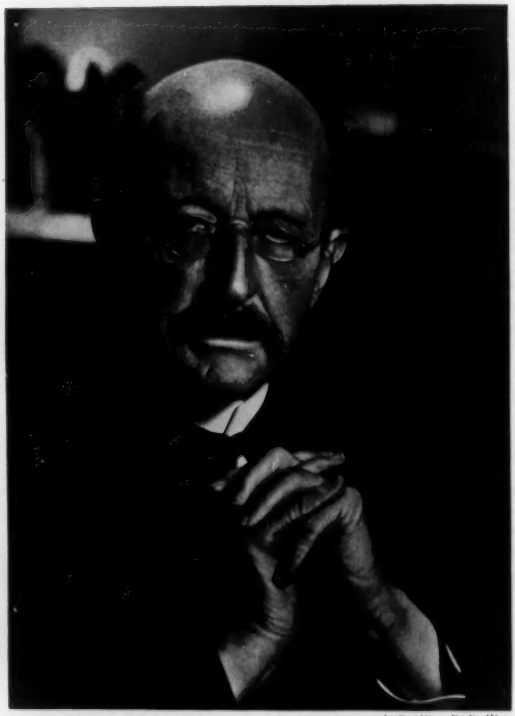
(Eingegangen 1. Juli 1937)

NACHRICHTEN

Die diesjährige Hauptversammlung der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V. findet am Freitag, dem 8. April 1938, in Berlin, Hofmannhaus, Sigismundstr. 4, statt. Zur Behandlung kommen: Vereinheitlichung und Normung in der chemischen Technik (Dr. Ing. habil. Fr. Prockat, Berlin, Professor Dr. F. A. Henglein, Karlsruhe, Dr. M. Werner, Leverkusen). Zerstörungsfreie Prüfverfahren (Dr. Ing. R. Berthold, Berlin-Dahlem). Einiges über die Beständigkeit metallischer Werkstoffe gegenüber Chlorwasserstoff (Dr. E. Rabald, Mannheim-Waldhof). Der Film als Forschungsmittel in der chemischen Technik (Dr. Ing. habil. W. Gründer, Breslau). Möglichkeiten des technisch-wissenschaftlichen Films (Dr. Ing. G. Wolf, Berlin).

Der Fachausschuß für Staubtechnik des Vereins deutscher Ingenieure im NSBDT veranstaltet am Donnerstag, dem 7. April 1938, im Ingenieurhaus zu Berlin, Hermann-Göring-Straße 27, eine wissenschaftliche Tagung. Die Vorträge behandeln im wesentlichen die Erforschung kolloider Systeme, deren Erkenntnisse als physikalisch-chemische Grundlagen der Staubtechnik dienen sollen. Beginn 9 Uhr. Einlaßkarten sind kostenlos von der Geschäftsstelle des Fachausschusses für Staubtechnik des VDI möglichst frühzeitig anzufordern.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330. IV. Vj. 1937. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany



Atelier Binz, Berlin W 15

M. Planck